

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-511194

(43)公表日 平成11年(1999)9月28日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 163/00

C 0 9 D 163/00

C 0 8 G 59/14

C 0 8 G 59/14

59/40

59/40

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 35 頁)

(21)出願番号 特願平9-509244
(86)(22)出願日 平成7年(1995)12月14日
(85)翻訳文提出日 平成10年(1998)2月23日
(86)国際出願番号 PCT/US95/16728
(87)国際公開番号 WO97/07145
(87)国際公開日 平成9年(1997)2月27日
(31)優先権主張番号 08/517, 089
(32)優先日 1995年8月21日
(33)優先権主張国 米国 (US)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), JP, KR

(71)出願人 プリューアー サイエンス インコーポレ
イテッド
アメリカ合衆国 ミズーリー 65401 ロ
ーラ ビー. オー. ボックス ジージー
(番地表示なし)
(72)発明者 フレイム, トニー, ディー.
アメリカ合衆国 ミズーリー 65559 セ
ント ジェイムス ボックス 3257 ルー
ト 3
(72)発明者 メダー, ジム, ディー.
アメリカ合衆国 ミズーリー 63021 ボ
ールウィン グレナディア レーン 1126
(74)代理人 弁理士 専 経夫 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱硬化性反射防止性コーティングおよびその製造方法

(57)【要約】

広領域の露光波長用の、熱硬化性反射防止性コーティ
ングおよびそれを製造および使用する方法を開示する；前
記コーティングは活性硬化触媒、2. 0より大きいエポ
キシ官能価より誘導されたエーテルもしくはエステル結
合、染料-グラフト化ヒドロキシル官能性オリゴマーお
よびアルキル化アミノプラスト架橋剤を含み、それら全
てが低い沸点アルコール含有溶媒中にある。

【特許請求の範囲】

1. a. 予め選択されたフェノールもしくはカルボン酸-官能性染料と、
2. 0より大きく10未満であるエポキシ官能価を有するポリ（エポキシド）樹脂との染料-グラフト化ヒドロキシル-官能性オリゴマー反応生成物；該生成物は基底層のARC塗布に有効な光-吸収特性を有する；
b. メラミン、尿素、ベンゾグアナミンまたはグリコリルから誘導されたアルキル化アミノプラスト架橋剤；
c. プロトン酸硬化触媒；および
d. 低い中沸点アルコールを含む溶媒系；該溶媒系中、アルコールは総溶媒含量の少なくとも二十（20）重量%を占めおよびアルコールのモル比はアミノプラストの当量メチロール単位につき少なくとも4対1（4：1）である；
からなり、そして
e. ポリ（エポキシド）分子から誘導されたエーテルもしくはエステル結合を有する、改良されたARC組成物であって；
該改良されたARCは、ARCの熱硬化作用によってレジスト/ARC成分の相互混合をなくし、標的露光およびARC層厚において改善された光学濃度を提供し、ならびに高溶解度差を示す高分子量熱可塑性ARCバインダーの必要性をなくす、前記改良されたARC組成物。
2. プロトン酸触媒が80g/モルより大きい式量を有しアルコール含有溶媒系が沸点70℃ないし180℃を有する請求項1記載の組成物。
3. ポリ（エポキシド）樹脂がビスフェノールA-エピクロヒドリン樹脂生成物、エポキシノボラック、オークレゾールエポキシノボラック、ポリグリシジルエーテル、ポリグリシジルアミン、脂環式エポキシドおよびポリグリシジルエステルからなる群から選択される請求項1記載の記載の組成物。
4. ポリ（エポキシド）樹脂が3.5より大きいエポキシ官能価を有するエポキシノボラックまたはオークレゾールエポキシノボラックである請求項1記載の組成物。
5. 染料成分が標的露光において、式量100gにつき少なくとも10,000（リットル/モル-cm）のモル吸光係数を有する請求項1記載の組成物

- 。 6. 染料成分が g 線吸収染料でありおよび A R C が g 線露光において少なくとも 3. 5 / ミクロン厚の光学濃度を有する請求項 5 記載の組成物。
7. g 線吸収染料がアゾベンゼンのフェノール官能性誘導体およびカルボン酸官能性誘導体よりなる群から選択される請求項 6 記載の組成物。
8. 染料成分が i 線吸収染料でありおよび A R C が i 線露光において少なくとも 5. 0 / ミクロン厚の光学濃度を有する請求項 5 記載の組成物。
9. i 線吸収染料がアゾ、メチンおよびカルコンよりなる群から選択されるフェノール官能性染料である請求項 8 記載の組成物。
10. i 線染料成分が 4-ヒドロキシ- β , β -ジシアノステレンである請求項 8 記載の組成物。
11. 染料成分が d e e p 紫外線吸収染料でありおよび A R C が d e e p 紫外線露光において少なくとも 7. 0 / ミクロン厚の光学濃度を有する請求項 5 記載の組成物。
12. d e e p 紫外線吸収染料がヒドロキシル官能性アセトフェノン、ベンゾフェノン、ビフェニル、ナフタレンおよびキノリンよりなる群から選択される請求項 11 記載の組成物。
13. d e e p 紫外線吸収染料が 2-ヒドロキシキナリジンである請求項 12 記載の組成物。
14. d e e p 紫外線吸収染料が芳香族多環式カルボン酸よりなる群から選択される請求項 11 記載の組成物。
15. d e e p 紫外線吸収染料が 9-アントラセンカルボン酸である請求項 14 記載の組成物。
16. プロトン硬化性酸が鉱酸、スルホン酸、シュウ酸、マレイン酸、ヘキサミン酸、フタル酸およびそれらの混合物よりなる群から選択される請求項 1 記載の組成物。
17. 硬化性酸触媒が低揮発性 p-トルエンスルホン酸である請求項 16 記載の組成物。
18. アミノプラスト架橋剤が 2. 0 未満の重合度を有する高アルキル化メラ

ミン－ホルムアルデヒド樹脂である請求項1記載の組成物。

19. アルコール含有溶媒系が、アルコールに加えて、エステル、グリム、エーテル、環状ケトンおよびそれらの混合物よりなる群から選択される溶媒を含む請求項1記載の組成物。

20. 溶媒系が70重量%以上の1－メトキシ－2－プロパノールを含有する請求項19記載の組成物。

21. 溶媒系が少なくとも10:1のアミノプラストの当量メチロール単位に対するアルコールのモル比をもつ請求項19記載の組成物。

22. 固形分の重量につき約50%ないし90%の染料グラフト化ヒドロキシル官能性オリゴマー、約10%ないし50%のアミノプラスト架橋剤、ならびに約0.1%ないし10%のプロトン酸触媒を含む請求項1記載の組成物。

23. 固形分の重量につき約60%ないし85%の染料グラフト化ヒドロキシル官能性オリゴマー、約15%ないし35%のアミノプラスト架橋剤、ならびに約2%ないし5%のプロトン酸触媒を含む請求項2記載の組成物。

24. a. オリゴマー染料グラフト化バインダーを生成するために、(i) 予め選択されたフェノールもしくはカルボン酸官能性染料成分と(ii) 2.0より大きく10未満のエポキシ官能価を有するポリ(エポキシド)樹脂とを、化学量論量で、ならびにグラフト化触媒および低い沸点溶媒であって少なくとも20%のアルコールを含む溶媒の存在下で熱反応させること；該反応はポリ(エポキシド)樹脂をポリエーテルまたはポリエステル誘導体に転化させることを特徴とする；

b. 活性プロトン酸硬化触媒の存在下でそれとアルキル化アミノプラスト架橋剤とを混合すること；前記溶媒と前記アミノプラストとは少なくとも4:1であるアミノプラストの当量メチロール単位に対するアルコールモル比を有し；ならびに上記全配合物は総固形分約3%ないし約10重量%を有する；
からなる、活性硬化触媒を含むが貯蔵中の重合に対して本質的に安定であるアミノプラスト－架橋性ARC組成物の製造方法であって、

これによって、熱的に活性化される触媒もしくは光酸触媒の使用による貯蔵中の触媒作用を抑制する必要をなくしおよびフォトレジスト混合の危険を冒す必要

なく標的波長における改善された光学濃度が達成される、前記製造方法。

25. 固形分組成が約50%ないし90%のオリゴマー染料グラフト化バインダー、約10%ないし50%のアミノプラスト架橋剤、ならびに約0.1%ないし10%のプロトン酸硬化触媒よりなる請求項24記載の方法。

26. 固形分組成が約60%ないし85%のオリゴマー染料グラフト化バインダー、約15%ないし35%のアミノプラスト、ならびに約2%ないし5%のプロトン酸硬化触媒よりなる請求項25記載の方法。

27. マイクロリソグラフィー法のための多層レジスト構造を製造する方法にあって、改良点が、半導体支持体上に有効なARC層を塗布すること；該ARCはアルコール含有溶媒系に溶解された、ポリ（エポキシド）樹脂から誘導された染料-グラフト化ヒドロキシル官能性オリゴマー、アミノプラスト架橋剤および活性硬化触媒とからなる；約120℃ないし220℃で30ないし120秒焼付けすることならびにフォトレジスト層をオーバーコートすることよりなり；

これによって、バインダー中のポリ（エポキシド）分子構造を保持する必要なしに、高溶解度差をもつ高分子量熱可塑性バインダーを含む反射防止性基底層の必要をなくす前記方法。

【発明の詳細な説明】

熱硬化性反射防止性コーティングおよびその製造方法

発明の背景

1. 発明の分野

本発明は多層フォトレジスト系のための下層反射防止性組成物、そして特に該反射防止性組成物に使用される熱硬化性樹脂に関するものである。

2. 従来技術の背景

多層フォトレジスト系に使用するための下層反射防止性コーティング組成物（「ARC」）は典型的には高分子量熱可塑性バインダー、例えば高い溶解度差（differential solubility）を有するポリスルホンおよびポリイミドを、上層フォトレジストとの内部混合を回避するために含有する。これらの熱可塑性樹脂を配合したARCsは溶媒、例えばN-メチルピロリドン（NMP）、ガンマブチロラクトンおよびTHFAを使用することが必要であり、それら溶媒は吸湿性であり、高い表面張力を有し、そして低い揮発性を示す。これらの特性は溶解度差を高め得るが、欠点がある。すなわち、フィルムの種々の欠点、例えばえくぼ、脱湿、ボイド、泡立ちおよび厚さ変化が低揮発性溶媒の使用に起因して生じ得る。

サブハーフミクロン製品（フィーチャー）サイズに向けての流れと共に、熱可塑性ARCバインダー自身の新たな欠点もまた明らかになっている。これらの中の最も顕著なことは、（低揮発性溶媒を使用したときでさえ）フォトレジストとの内部混合に対するそれらの不十分な抵抗性である。わずかな内部混合はレジスト製品の下部に小さいが、識別できる歪曲を常に生じる。製品サイズが非常に小さいので、このわずかな歪曲でさえも実際のデバイス製造に不適当である。

これらの欠点を克服するために、溶媒耐性およびコーティング品質が改善され得るような速乾性溶媒から被覆することができる熱硬化性ポリマーからARCsのためのバインダーを開発する必要性が生じている。2成分熱硬化性ポリマー系、例えばアミノプラスト架橋剤と組み合わせて使用されるヒドロキシル官能性樹脂（以下、HAコーティングと記載する）は高揮発性有機溶媒に可溶性であることが知られており、そして現在のフォトレジスト組成物等の広範囲の慣用工業用

コーティングに使用されている。それらは、それ故に、熱可塑性、高分子量ポリマーバインダーに代わる非常に望ましいものである。

しかしながら、今まで、HAコーティングは下層ARCへのそれらの使用を妨げる性質、例えば（１）超薄層フィルムにおける不十分な光学密度；（２）低いフォトレジスト溶媒耐性；（３）触媒化形態での貯蔵不安定性；（４）発色団を結合するための市販には不適當な合成技術；および（５）g線およびI線に対して非官能性であるように、本質的に制限的なdeep（深部、ディープ）紫外線吸収により特徴づけられていた。

過去において、HAコーティングがマイクロリソグラフィ組成物に使用される場合、単層フォトレジストとして主に使用されてきた。これらのフォトレジストは露光まで酸触媒化架橋を遅延する光酸発生剤を含有する。そのような遅延触媒作用は貯蔵の間のゲル化に対する上層HAコーティングの安定化に有利であるけれども、その遅延は下層ARCとしてのHAコーティングの使用に対しては欠点である。すなわち、フォトレジストの層がARC上にオーバーコートされた後にはじめて下層ARCが露光されるので、HAコーティングから製造された下層ARCは、なおさら、露光または基材への非接着を危うくする前に、硬化し、そして活性触媒からゲル化しなければならない。

また、従来のHA組成物はあるとしてもわずかな紫外線吸収を与える。

上記従来のHA組成物は米国特許第4341859号；第4478932号；第4518676号；第4734444号；第5034304号；および第5376504号に開示されている。

米国特許第3744904号および第4149888号はHAコーティングと紫外線吸収剤、例えばアゾ／ジアゾニウムカップリング剤を物理的に（反応させずに）混合することにより製造されたフォトマスクを開示している。しかしながら、そのようなコーティングは典型的なARC厚さ、すなわち約500-2500Åで要求される光学密度の度合いまたは紫外線吸収のレベルを付与することが依然としてできない。そのようなコーティングはそれらの光学密度を高めるために、より多くの染料が配合され得るが、これら、フォトレジストがARC上に適用され、そして典型的には90-140℃で焼付されたら、フォトレジスト上層

との内部混合を阻害するために必要とされる必須の溶媒耐性を妨害する。

欧州特許出願第0636941号はdeep紫外線熱硬化性ARCを開示するが、その合成は実施不可能なほどに複雑であり、合成全体でポリ（エポキシド）分子体の保持が必要とされ、そしてそれらの反応性はdeep紫外線発色団に制限される。架橋剤は構造的な中心として置換されたアントラセン部分を有する多官能性フェノール系化合物である。官能性は理想的な条件であるけれども、これらのARCはいくつかの理由のために市販の可能性が制限されている。第一に、フェノール系／アントラセン架橋剤の調製は、中間体のクロマトグラフィー精製、製造が非現実的に高価である化合物の製造等の多くの工程を包含する。第二に、コーティング製品の光学密度は最近のdeepUVリソグラフィー（J. Sturdevant, M. Chaara, R. Blliot, L. Hollifield, R. Soper, D. Stark, N. Thane, J. Petersen, "Antireflection Coating Process Characterization and Improvement for DUV Lithography at 0.25 μm ," SPIE Proceedings: 1995 International Microlithography Symposium, February 19-24, 1995)に必要なものとして一般に適合された7-15/ミクロンの値と比べて低い。E. P. 0636941の実施例1および2において調製された1000Å厚さのコーティングに対して示されたフィルム透過率データは、例えば、わずか6.8/ミクロンおよび3.1/ミクロンの光学密度（deep U. V. 248nmにて）にそれぞれ相当する。コーティングの光学密度は、組成物における架橋剤：エポキシ樹脂の比率を高めることにより改良され得るけれども、そのような配合はレジスト適合性を低下させる（すなわち、内部混合性を高める）危険がある。さらに、架橋剤は芳香族および多環式芳香族化合物から大部分構成され、それらの濃度の増加はフォトレジストに対するARCのエッチング速度を低下させ、ネガのエッチングバイアス（偏り）および寸法制御の損失を導く。

それ故に、本発明の主要な課題は、従来技術の欠点を解消する新規熱硬化性ARCおよびその製法を提供することである。

本発明の特別な課題は、超薄層厚さでフォトレジスト内部混合に対して抵抗性である高い光学密度ARCを提供することである。

本発明の別の課題は、deep紫外線、I線およびg線を包含する広範囲の露

光波長のための改善された熱硬化性ARCの製法を提供することである。

本発明の課題はまた、貯蔵から取り出された後であるが露光前に架橋するように、溶液中で、しかし活性触媒と一緒に安定に貯蔵され得る下層ARCとして使用するための改良されたHAコーティングを提供することである。

図面の説明

図1はエポキシノボラック樹脂から出発する染料グラフト化ヒドロキシル官能性オリゴマーを製造するための反応スキームである。

図2は染料グラフト化ヒドロキシル官能性オリゴマーおよびメチル化メラミンホルムアルデヒドアミノプラスト架橋剤からなるARCのための硬化スキームである。

図3AはI線ARC施用のためのエポキシ樹脂グラフト置換基の化学式を表す。

図3Bはdeep紫外線ARC施用のためのエポキシ樹脂グラフト置換基の化学式を表す。

詳細な記載および好ましい態様

本発明の熱硬化性HA ARCは一般的に、染料グラフト化ヒドロキシル官能性オリゴマーバインダーを活性酸触媒を含有する速乾性アルコール溶媒系中のアミノプラスト架橋剤と組み合わせて含有する。この組成物は好ましくは以下のものからなる：

- a) 予め選択されたフェノール系、またはカルボン酸官能性染料とポリ（エポキシド）樹脂との染料グラフト化ヒドロキシル官能性オリゴマー反応生成物であつて、上記樹脂は2.0（二）より大きく、かつ10.0（十）より小さいエポキシ官能価を有し、得られる生成物は有効なARC光吸収特性を有する；
- b) メラミン、尿素、ベンゾグアナミンまたはグリコールウリルから誘導されるアルキル化アミノプラスト架橋剤；
- c) 好ましくは80 g／モルより大きい式量を有するプロトン酸触媒（硬化用）；および
- d) 少なくとも20重量%のアルコールを含有し、そしてアミノプラストの当量メチロール単位あたりのアルコールのモル比が少なくとも4：1である低いし

中程度の沸点（70－180℃）のアルコール含有溶媒系。

組成物の寄与は、ポリ（エポキシド）分子体が合成全般にわたっては保持されず、むしろ、それは染料と反応した場合に安定なエーテルまたはエステル結合のいずれかを形成するということである。

ARCのための有効な光吸収特性はg線露光での少なくとも3.5/ミクロンフィルム厚さ、好ましくはI線露光波長で少なくとも5.0/ミクロン、そして好ましくはdeep紫外線で少なくとも7/ミクロンの最終ARCにおける分光光度計による値による光学密度を必要とする。

この組成物は30ないし120秒のマイクロソグラフ焼付サイクルの間に熱硬化作用により硬化する。

開始物質

1. エポキシ樹脂

適したエポキシ樹脂開始物質は、10（10個）より少ないエポキシ官能性を有するポリ（エポキシド）樹脂を包含し、そしてより特にビスフェノールA-エピクロヒドリン樹脂生成物、エポキシノボラック、o-クレゾールエポキシノボラック、他のポリグリシジルエーテル、ポリグリシジリアミン、環式脂肪族エポキシド、およびポリグリシジルエステルを包含する。2.0（2個）以上の官能性を有するエポキシ樹脂を必要とするが、しかしながら、3より大きな官能性を有する樹脂が好ましい。後者の群の中で、3.5より大きな官能性を有するエポキシノボラックおよびo-クレゾールエポキシノボラックが特に好ましい。上記されたそれぞれの種類中の許容可能なエポキシ樹脂開始物質の例は、以下のものである。

| 樹脂種類 | 市販生成物* | 生成物化学 |
|-------------------|--|-----------------------------------|
| •ビスフェノールA/エポキシドリン | EPON [®] 828、DER [®] 331 | |
| •グリジルアミン型 | EPICLON [®] 430 | テトラグリジルメチレンジアニリン |
| •エポキシノボラック | DEN [®] 438 | |
| •オ-クレゾールエポキシノボラック | EPON [®] 樹脂 164 | |
| 環式脂肪族エポキシド | エポノカーバド ERL 4299 | ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルアジペート) |
| •ポリグリジルエーテル | ALRALDITE [®] PT-810 | ヘンタエリトリートトリグリジルイソシアヌレートトリグリジルエーテル |
| ポリグリジルエステル | | ジグリジル 1,2- シクロヘキサジカルボキシレート |

*EPON[®] はシェルケミカルカンパニーの登録商標であり、DER[®] はダウケミカルカンパニーの登録商標であり、ARALDITE[®] はチバ-ガイギーコーポレーションの登録商標であり、そして、EPICLON[®] はダイニップインク&ケミカルズ Inc. の登録商標である。

2. エポキシ樹脂グラフト置換基
適したエポキシ樹脂グラフト置換基は、フェノール性およびカルボン酸官能性

染料を含み、それらは、樹脂のエポキシド基と反応させられるとき、それぞれ安定なエーテルまたはエステル結合を形成する。モノ官能性フェノール性およびカルボン酸化合物が、グラフト化反応の間のエポキシ樹脂の架橋を制限するに好ましい。加えて、他のコーティング成分と一緒にグラフト化フェノール性およびカルボン酸化合物は、ARC物質について上記された光学密度必要条件に応ずるように十分な光吸収を与えなければならない。これは通常、グラフト置換基がターゲット暴露波長で式量100グラム当たり少なくとも10000のモル吸光係数（リットル／モル・cmで表される）を示さなければならないことを意味する。

g線用途のための好ましいグラフト置換基は、アゾベンゼンから適当に誘導されたフェノール性およびカルボン酸官能性アゾ染料を包含する。例えば、4-ジメチルアミノ-4'-ヒドロキシアゾベンゼンおよび4-ジメチルアミノ-4'-ヒドロキシアゾベンゼンのような染料は特に有効である。

I線用途のために、様々なフェノール性官能性アゾ、メチン、およびカルコン染料が、エポキシ樹脂グラフト置換基として使用されることができる。4-ヒドロキシベンズアルデヒドまたはバニリン（4-ヒドロキシ-3-メトキシベンズアルデヒド）と、マロノニトリル、エチルシアノアセテート、およびN, N'-置換されたバルビツル酸との縮合によって形成されるメチン染料は、I線ARCのための特に有効なエポキシ樹脂グラフト置換基である。同様に、（3-または）4-ヒドロキシアセトフェノンと4-メトキシベンズアルデヒド、3, 4-ジメトキシベンズアルデヒド、およびシナンアルデヒドのようなアルデヒドとの縮合から生じたカルコン染料は、大変有用なグラフト置換基である。例である染料構造を、図3Aに示す。これらの中で、4-ヒドロキシ- β , β -ジシアノスチレン（図3A（a））は、365nmで高い吸光度を得るために特に好ましいグラフト置換基である。

深紫外線用途のために、図3B（aないしf）に示されるヒドロキシル官能性アセトフェノン、ベンゾフェノン、ビフェニル、ナフタレン、およびキノリン化合物は、好ましいグラフト置換基であり、2-ヒドロキシキナルジン（図3B（

e））は、248nmでの高い吸光度のために特に好ましい。芳香族多環式カル

ボン酸（図3 B（g ないし i）のそれぞれ）はまた、強い深紫外線吸光係数を達成するために有効である。これらの中で、9-アントラセンカルボン酸（図3 B（g））は特に好ましい。上記されたARC染料は、それらの構造中の様々な点で、例えば芳香族環上で塩素原子置換によって化学変性され得るが、それらの有用な光吸収特性は保持されるかまたは改良されさえすることは理解されるべきである。

3. 酸触媒

様々な強いプロトン酸を、熱硬化性ARCのための硬化触媒として使用することができる。例えば、これらは鉱酸、スルホン酸、蔞酸、マイレン酸、ヘキサミン酸、フタル酸およびそれらの混合物を包含する。好ましくは、式量は80 g/molより上である。低揮発性スルホン酸、特にパラトルエンスルホン酸は、それらの高い活性およびポリマー樹脂との相溶性のために、ARC用途のための大変好ましい触媒である。

4. アミノプラスト架橋剤

適したアミノプラスト架橋剤は、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド樹脂、グリコルリル-ホルムアルデヒド樹脂、および尿素-ホルムアルデヒド樹脂を包含する。高度にアルキル化、すなわちメチル化および/またはブチル化された形態におけるこれらの樹脂の使用が、触媒条件下での長い貯蔵寿命、約3ないし12カ月を得るために好ましい。アメリカンサイアナミッドカンパニーのCYMEL[®]300またはCYMEL[®]303（LF）のような高度にメチル化されたメラミン-ホルムアルデヒド樹脂であって、2より少ない重合度を示すものが、良い貯蔵安定性、速い硬化性質、および高い溶媒耐性を有するコーティングを得るために特に好ましい。

5. 溶媒と添加剤

適した溶媒は、低ないし中沸点（70ないし180℃）アルコール、エステル、グライム並びにエーテル、環式ケトンおよびそれらの混合物を包含する。アルコールは、好ましくはARC溶媒系少なくとも20重量%を含み、そしてアミノプラストの等価メチロール単位当りのアルコールのモル比は、好ましくは少なく

とも4：1、またより好ましくは10：1である。種類に関する適した溶媒の例は以下のものを包含する。

溶媒種類

例

| | |
|-----------|--|
| アルコール | イソプロパノール、n-ブタノール、エチルラクテート、 1-メトキシ-2-プロパノール (PM)、 2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール |
| ケトン | シクロヘキサノン、シクロペンタノン |
| エステル | PMアセテート、エチル 3-エトキシプロピオネート、 メチル 3-メトキシプロピオネート、 セロソルブアセテート |
| グライム/エーテル | ジグライム (ビス (2-メトキシエチル) エーテル)、 ジプロピレングリコールジメチルエーテル、 アニソール |

70重量%以上の1-メトキシ-2-プロパノールを含む溶媒系が、良いスピンコーティング品質および長い貯蔵寿命を得るために特に望ましい。コーティングは、染料グラフト化オリゴマー性バインダーの溶解度を改良するために、溶媒がコーティング品質またはレジスト非相溶性問題の原因とならないならば、N-メチルピロリドンおよびテトラヒドロフルフリルアルコールのような慣用の高沸点ARC溶媒の少量（全溶媒の20重量%まで）で変性することができる。フッ素界面活性剤、例えば3MカンパニーのFLUORAD FC-171またはFC-430のような流れ調節剤は、（溶液重量に基づいて）50ないし1000ppmの水準で、基材トポグラフィー上のコーティングの均一性を改良するまたはレジスト-ARCフィルム間湿潤欠陥を減ずるためにコーティング溶液に添加し得る。同様に、グリシドキシプロピルトリエトキシシランのような有機ケイ素接着促進剤は、（溶液重量に基づいて）0.01ないし0.15重量%の水準で、半導体基材へのARCの接着を改良するために添加し得る。

製造方法

本発明のHA ARCを製造することにおいて、単なる二段階方法が用いられ

る。第一段階において、上記されたもののようなポリ（エポキシド）樹脂は、上記のフェノール性またはカルボン酸官能性染料の１種と、オリゴマー性染料グラフト化バインダーを形成するように反応させられる。これは、他の既知であるが、しかしより煩わしい合成であって、ポリ（エポキシド）を多段階合成を必要とする化学的に複雑な架橋剤と反応させるところの合成とは対照的である。反応図を、ポリ（エポキシド）開始物質としての、エポキシノボラック樹脂を使用する図１中で示す。エポキシノボラックおよび染料を、ほぼ化学量論量で組み合わせ、窒素カバー下でグラフト化触媒の存在下において約１００ないし約２００℃で加熱し、グラフト反応を生じる。様々な触媒を使用し得るが、しかし二つの型が好ましい：１）塩化物または水酸化物のようなテトラメチルアンモニウム塩、および２）第三アミン、特にイミダゾール化合物。グラフト化反応は、ＡＲＣ配合溶媒中で通常行うことができる。反応生成物は、好ましくは溶液中に残留する。

第二段階において、オリゴマー性染料グラフト化バインダーの溶液を、アミノプラスト、酸触媒、および界面活性剤のような他の添加剤と組み合わせ、所望の全固形分濃度に希釈する。添加の順番は、一般に性能に致命的でない。３ないし１０重量％の全固形分水準が、溶液を１５００ないし５０００ｒｐｍで３０ないし９０秒間スピコートしそしてその後焼き付けによって硬化するとき、所望の５００ないし２５００Åフィルム厚を達成するためにＡＲＣ溶液において代表的に必要とされる。

好ましいコーティング組成物

染料グラフト化オリゴマー性バインダー、アミノプラスト架橋剤、および酸触媒についての好ましい組成範囲は、（ＡＲＣ溶液中の全樹脂固形分に基づいて）以下のものである。

固形成分

コーティングの重量百分率

| | <u>有用な範囲</u> | <u>特に好ましい範囲</u> |
|--------------------|--------------|-----------------|
| 染料グラフト化オリゴマー性バインダー | ５０ないし９０ | ６０ないし８５ |
| アミノプラスト架橋剤 | １０ないし５０ | １５ないし３５ |
| 酸触媒 | ０．１ないし１０ | ２ないし５ |

これらの比率において組み合わせるとき、HA非反射コーティングは、優秀なレジスト相溶性、すなわち混ぜ合わさらないこと、良い室温貯蔵安定性、および150℃と200℃の間の焼き付け温度での素早い硬化性質を示す。

使用方法

新しい熱硬化性ARC組成物は、結晶性並びに多結晶性ケイ素、二酸化ケイ素、ケイ素（オキシ）ニトリド、アルミニウム、アルミニウム／ケイ素合金、およびタングステンを包含する全ての半導体基材上に、十分満足に使用することができる。ARCは、1000ないし6000rpmで30ないし90秒間スピニングによって適用する。1500ないし3500rpmのスピニング速度が、半導体製造者に通常に使用される6"および8"基材上の均一な、欠陥のないコーティングを得るために特に好ましい。スピニング後、ARCを120ないし220℃で30ないし120秒間ホットプレートまたは同等な焼き付け装置で焼き付ける。150ないし200℃の焼き付け温度および60ないし90秒の焼き付け時間が、高い溶媒耐性を達成するために特に有効である。ARCの硬化反応を、図2に図式的に示す。

フォトリジストを、硬化されたARC上にスピニングによって適用し、そしてその後弱く焼き付けし、暴露し、そして現像し、所望のマスキング模様を生じる。所望による暴露後焼き付けは、現像の前にレジストに適用し得る。その後レジスト模様を、様々なガスまたはガス混合物であって、マイクロリトグラフ技術において有機材料をエッチングするために有効であると知られているもの、例えばO₂、Cl₂、CF₃、HCF₃、SF₆、それらのN₂、Ar、Heとの混合物等を使用する、反応性イオンエッチング（乾燥エッチングまたはプラズマエッチングとしても知られているもの）によってARC層に転写する。AR

C層をエッチングした後、半導体基材を選択的にエッチングすること、イオン注入すること、またはレジストおよびARCにおいて形成されたパターンを通して付着させることができる。これらの段階が完了したとき、レジストおよびARCをプラズマエッチングおよび／または水性もしくは非水性ストリッピング化学物質中での溶解によって除去する。その後、ストリッピングされた基材は、新たな

加工サイクルを開始するARCおよび／またはフォトレジストのさらなる適用のための準備ができています。

実施例 1

染料-グラフト化エポキシノボラック樹脂から誘導されたI-線ARCの製造及び性質

a. 4-(β, β-ジシアノビニレン)フェノキシ官能性オリゴマーの製造

オイルバス中に置かれ、且つ電磁攪拌棒、窒素導入口及び還流コンデンサーを備えた1リットルの丸底フラスコ内に、ダウ・ケミカル(DOW Chemical)社製のデ

ン(DEN®) 438エポキシノボラック樹脂(68.86g, 平均官能価=3.

6, エポキシ当量=178.5g/当量)及び1-メトキシ-2-プロパノール(200ml)を投入した。エポキシ樹脂を反応溶媒に溶解するために、内容物を窒素下で加熱し且つ攪拌した。溶液が均質化した後、4-ヒドロキシベンズアルデヒド(4-HBA, 47.11g, 0.386mol)を、追加の1-メトキシ-2-プロパノール80mlと一緒に前記反応フラスコ内に添加した。グラフト化触媒であるテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(25重量%水溶液5.00g)をその後即座に添加し、次いで1-メトキシ-2-プロパノール20mlを用いて洗浄した。前記反応内容物を加熱・還流し、次いで前記温度(約120℃)で4時間保持した。次いで、内容物を室温に冷却し、次いで前記樹脂にグラフトされたベンズアルデヒド基との反応によりI-線活性4-(β, β-ジシアノビニレン)フェノキシ発色団を形成するために、1-メトキシ-2-プロパノール80mlに溶解したマロノニトリル(25.48g, 0.386mol)を添加した。前記縮合反応を完結させるために前記溶液を室温で約16時間攪拌し、次いでp-トルエンスルホン酸一水和物3.15gを添加することにより中和した。前記溶液中の染料-グラフト化オリゴマーの理論的な固形分濃度は26.9重量%である。

b. ARC製剤

上記染料-グラフト化オリゴマー溶液40.00g、アメリカン・シアナミド

(American Cyanamid) 社製のシメル(CYME L®) 300メチル化メラミン-

ホルムアルデヒド樹脂 2.00 g 及びトルエンスルホン酸一水和物 0.50 g を混合し、次いでこの混合物を、1-メトキシ-2-プロパノールを用いて全固形分約 6 重量%に希釈することにより、ARC 組成物を製造した。

c. ARC の性質

性質を評価するため、前記 ARC を 4000 rpm で 60 秒間、3" ガラス円板及び 3" ウェハ上にスピンコートした。この試験片をホットプレート上で 30 秒間 100℃で、次いで 200℃で 60 秒間焼き付けた。次いで、前記 ARC の耐溶剤性を決定するために、通常のホテルジスト溶媒であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いてストリッピング試験（以下、参照）を行った。前記ストリッピングの結果を表 A に示す。

ストリッピング試験の説明

被覆された珪素基材及びガラス基材を各々使用して、フィルムの厚さ及び抗反射層の吸光度を決定する。前記試験片を次いで、ホテルジスト溶媒に 5 秒間浸漬し、次いで 5000 rpm で 30 秒間スピン乾燥し、次いでホットプレート上で 100℃で 60 秒間焼き付ける。フィルムの厚さ及び吸光度を次いで再決定する。溶媒浸漬により、フィルムの厚さ又は吸光度において数%を越える減少 (> 5%) が生じる場合には、前記 ARC は通常、実用上不十分な耐溶剤性を有すると判定される。

表 A

実施例 1 の ARC に対するストリッピング結果

| 試験片 種類 | フィルムの厚さ (Å) | | | フィルムの吸光度 (@ 365 nm) | | |
|-----------|-------------|------|---------|---------------------|-------|---------|
| | 前 | 後 | 変化率 (%) | 前 | 後 | 変化率 (%) |
| *珪素 | 1446 | 1428 | -1.2 | | | |
| *珪素 | 1418 | 1403 | -1.1 | | | |
| *ガラス | 1485 | 1527 | +1.2 | 0.798 | 0.818 | +2.5 |
| *ガラス | | | | 0.798 | 0.773 | +0.1 |

フィルムの厚さ及び吸光度のストリッピングに対する応答は許容し得るほどに低く、この事は、前記 ARC が優れた耐溶剤性を有することを示していた。同様

に、塗膜の光学密度（5.4／ミクロン）は、Iー線塗布における目標要求値5／ミクロンを越えた。

実施例2

ARCの室温貯蔵安定性

実施例1のARC組成物を室温で放置し、そして塗膜の厚さ、吸光度、及び耐溶剤性（ストリッピングにより測定されるような耐溶剤性）を経時的に確認するために定期的に採取した。実施例1に記載されたものと同一の塗布及び焼付け条件を、前記塗膜を塗布するために使用した。貯蔵安定性を表Bに示す。試験方法における自然の変動のために、前記結果は幾らかの小さい振れを示すけれども、16週間にわたって唯一観察された性質の変化は、フィルムの厚さの僅かな減少及びフィルムの吸光度の僅かな増加であり、これらの両方は使用の見地から許容され得るものであった。

表B

実施例1のARCに対する室温貯蔵安定性の結果

| 貯蔵時間 (週) | フィルムの厚 さ (Å) | 初期からの 変化率% | フィルムの 吸光度 | 初期からの 変化率% | ストリッピング (%) * | |
|-------------|-----------------|---------------|--------------|---------------|---------------|------|
| | | | | | 厚さ | 吸光度 |
| 初期 | 1273 | — | 0.767 | — | -0.8 | 0 |
| 2 | 1252 | -1.7 | 0.787 | +2.6 | -0.8 | -0.5 |
| 4 | 1253 | -1.6 | 0.773 | +0.8 | -0.4 | +0.4 |
| 6 | 1238 | -2.8 | 0.773 | +0.8 | -0.6 | 0 |
| 8 | 1239 | -2.7 | 0.785 | +3.7 | -0.6 | — |
| 12 | 1234 | -3.1 | 0.787 | +2.6 | -0.6 | -0.7 |
| 16 | 1242 | -2.4 | 0.782 | +2.0 | — | — |

*予備—ストリップフィルムの厚さ及び吸光度測定の変化率に関するものである。

実施例3

染料—グラフト化—オークレゾールエポキシノボラック樹脂から誘導されたIー線ARCの製造及び性質

a. 4-(β , β -ジシアノビニレン)フェノキシ-官能性オリゴマーの製造

加熱マントル、電磁攪拌棒、窒素導入口及び還流コンデンサーを備えた250 mlの丸底フラスコ内に、シェル・ケミカル(Shell Chemical)社製のエボン(E

PON®) 164 o-クレゾールエポキシノボラック樹脂(22.55 g, 平均官能価=5, エポキシ当量=220 g/当量), 4-ヒドロキシ-ベンズアルデヒド(4-HBA, 12.52 g, 0.103モル)及び1-メトキシ-2-ブ

ロパノール(60 ml)を投入した。エポキシ樹脂及び4-HBAを反応溶媒に溶解するために、内容物を窒素下で加熱し且つ攪拌した。溶液が均質化した後、グラフト化触媒であるテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(25重量%水溶液2.00 g)を1-メトキシ-2-ブプロパノール10 mlを用いて洗浄した。前記反応内容物を加熱・還流し、次いで前記温度(約120℃)で4時間保持した。次いで、内容物を室温に冷却し、次いで前記樹脂にグラフトされたベンズアルデヒド基との反応により1-線活性4-(β , β -ジシアノビニレン)フェノキシ発色団を形成するために、1-メトキシ-2-ブプロパノール30 mlに溶解したマロニトリル(677 g, 0.386モル)を添加した。前記縮合反応を完結させるために前記溶液を室温で約16時間攪拌し、次いでp-トルエンスルホン酸-水和物1.25 gを添加することにより中和した。前記反応混合物中の染料-グラフト化オリゴマーの理論的な固形分濃度は29.1重量%であった。

b. ARC製剤

上記染料-グラフト化オリゴマー溶液40.00 g、アメリカン・シアナミド

(American Cyanamid) 社製のシメル(CYMEL®) 303LFメチル化メラミ

ン-ホルムアルデヒド樹脂3.23 g及びトルエンスルホン酸-水和物0.30 gを混合し、次いでこの混合物を、1-メトキシ-2-ブプロパノールを用いて全固形分約6重量%に希釈することにより、ARC組成物を製造した。

c. ARCの性質

性質を評価するため、前記ARCを4000 rpmで60秒間、3" ガラス円板及び3" ウェハ上にスピンコートした。この試験片をホットプレート上で60秒間175℃で焼き付けた。ホトレジスト溶媒(乳酸エチル)を用いたストリッ

ピングの前後の365nmにおけるフィルムの吸光度及びフィルムの厚さを、ARCの光学密度及び耐溶剤性の尺度として次いで決定した。ホトレジストとの相互混合における傾向を決定するために、前記ARCに対して中間層試験（以下、参照）も行った。結果を表Cにまとめる。乳酸エチルストリッピングに対するフィルムの厚さ及び吸光度の応答は非常に低く、この事は、前記ARCが優れた耐溶剤性を有することを示していた。中間層値は3%未満であり、この事は、レジスト相互混合に対する望ましい低いポテンシャルを示していた。

表C
実施例 3 の ARC に対するストリッピング及び中間層試験の結果

| 試験片 種類 | ストリッピング | | ストリッピング | | 中間層 | |
|--------------------------|-------------|------|----------|-------|----------|------|
| | フィルムの厚さ (Å) | | フィルムの吸光度 | | フィルムの吸光度 | |
| | 前 | 後 | 前 | 後 | 前 | 後 |
| ・珪素 (二枚の試験 片の平均値) | 1812 | 1808 | -0.2 | | | |
| | | | | | | |
| ・ガラス (二枚の試験 片の平均値) | 1910 | | 0.988 | 0.943 | -0.4 | |
| | | | | | | |
| ・珪素 | | | | | 1898 | 1937 |
| | | | | | | +2.1 |

中間層試験の説明

I - 線 ARC 組成物に対して、中間層試験は通常、下記の如く行われる。塗布

及び焼付け後、前記ARCの厚さを偏光解析法により決定する。次いで、日本合成ゴム社製IX500ELのような高解像度I線ホトレジストの1ミクロンの厚さの層を、前記ARC上にスピコートする。このホトレジストを次いで、100℃のホットプレート上でソフトベークし、全体にわたる暴露を確実にするためにコンタクトプリンター上で浸漬暴露し、次いで120℃で60秒間、ホットプレート上で後暴露する。暴露したホトレジストを取り除くために、前記試験片

を次いで、シプレイ(Shipley)社製のMF®-319ホトレジスト現像液中で60秒間現像する。窒素を用いて前記試験片を乾燥した後、前記ARC層の厚さを再決定する。ARCとレジストとの充分な混合が起こった場合には、ARC層は厚さの増加を示すであろうし、これは通常、出発ARC厚さに対する%として示されるであろう。強く相互混合されるARCは、レジスト加工後に10%を超える厚さの増加を示すであろう。5%未満の中間層値は許容され得ると考えられる(出発ARC厚さを1000~2000Åと仮定する)；3%未満の値は優れていると考えられる。

実施例4

染料-グラフト化エポキシノボラック樹脂から誘導された高メラミン-ホルムアルデヒド含有率I線ARCの製造及び性質

実施例1で製造された染料-グラフト化オリゴマーとシメル(CYMEL®)303LFメチル化メラミン-ホルムアルデヒド樹脂と他の成分とを下記の比率で混合することにより、I線ARC組成物を製造した。

| 成分 | ARC溶液中の重量% |
|---|------------|
| ・ 実施例1からの染料-グラフト化オリゴマー溶液 (オリゴマー固形分26.9重量%) | 14.08 |
| ・ シメル(CYMEL®)303LF | 2.13 |
| ・ p-トルエンスルホン酸一水和物 | 0.11 |
| ・ 1-メトキシ-2-プロパノール | 83.68 |

性質を評価するため、前記ARCを4000rpmで60秒間、3"ガラス円板及び3"ウェハ上にスピコートした。この試験片をホットプレート上で60

秒間 135℃～200℃で焼き付け、その後、乳酸エチルstripping試験と中間層試験を行った；この結果を表Dにまとめる。stripping応答は非常に良好であった。中間層応答は全ての温度において3%以下であり、この事は、前記ARCはブロードベーク温度範囲において優れた耐溶剤性を有することを示していた。

表D
実施例4のARCに対するストリッピング及び中間試験の結果

| 試験片 種類 | 焼付け 温度 (°C) | ストリッピング | | ストリッピング | | ストリッピング | | 中間層 | |
|-----------|-------------------|---------|------|-------------|----------|---------|------|------|---|
| | | 前 | 後 | フィルムの厚さ (Å) | フィルムの吸光度 | 前 | 後 | 前 | 後 |
| ・珪素 | 175 | 1203 | 1200 | -0.2 | | | | | |
| ・ガラス | 175 | 1057 | | | 0.585 | 0.583 | -0.3 | | |
| ・珪素 | 135 | | | | | 1186 | 1210 | +2.0 | |
| ・珪素 | 150 | | | | | 1179 | 1206 | +2.3 | |
| ・珪素 | 175 | | | | | 1129 | 1154 | +2.3 | |
| ・珪素 | 200 | | | | | 1105 | 1137 | +2.9 | |

(・ 二枚の試験片の平均値)

実施例5

実施例4のI-線ARCのマイクロリトグラフ性能

実施例4のI-線ARC組成物を、6"珪素基板上に2800rpmで60秒スピ
ンコートし、次いで175℃で60秒にわたり熱板焼付し、傷の無い呼称116
5Å厚の塗膜を得た。次いで（下記の）いろいろの高分解I-線フォトレジスト
を候補ARC上に1ミクロンの厚みまで塗布した。レジスト塗布した試料を約9
0℃で120秒（3種のインライン熱板上で各々40秒）軟焼付し、次いでキャ
ノン2000I型I-線ステッパー（NA=0.52、シグマ=0.5）上、ピッチ幅0
.4-2μmの範囲の等線間隔像を持つマスクを使用して、露光した。露光の後、
ウェーハ標本を約120秒（3種のインライン熱板上で各々40秒）で焼付しそ
してTOK's NMDW現像液中で60秒一回濯ぎ現像をして像を明瞭にした
。

試験試料中に含まれるレジスト

TOK IP3300

TOK IP3500

三菱（Mitsubishi）8200 14N

三菱（Mitsubishi）8100 16N

住友（Sumitomo）PFR-38A

JSR IX500EL

ARC標本上のパターン化レジストを、走査電子顕微鏡による検査のために横
切断し、0.35μm線像の特徴を判定した。全ての場合、像の像側壁角は85°より
大きくそして側壁は垂直であった：即ち、レジスト-ARCの相互混合の指標
になるだろう像の湾曲又は（足元の）膨らみが観察されなかった。珪素基板上に
直接パターン化されたレジスト像は、像の側壁中の鋭い周期的刻み目の存在によ
り証明されるものとしての強い顕著な波パターンを示した。他方、ARCが存在
する場合、顕著な波型は多いに抑制される。

実施例6

エポキシノボラック樹脂と9-アントラセンカルボン酸から誘導された深紫外
線ARCの製造と性能

a. 染料グラフト化オリゴマーを形成するためのエポキシノブラックへの9-アントラセンカルボン酸の添加

窒素導入管、磁気攪拌棒、温度計及び窒素排出管付コンデンサーを備えた25

0 mlの三頸フラスコに、DEN® 438エポキシノブラック樹脂3.24 g (18.2ミリモル)、9-アントラセンカルボン酸4.00 g (18.0ミリモル)とシクロヘキサノン40.85 g及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド0.20 g (0.88ミリモル)を添加した。反応混合物を窒素下96°-102℃で16時間加熱して染料グラフト化オリゴマーを得た。短時間後に、窒素流を遮断しそして窒素排出管を無水硫酸マグネシウム乾燥管に置き換えた。

上記の反応溶液(4.0 g)を1-メトキシ-2-プロパノール6.0 gに添加し次いで得られた溶液を0.2 µm終点を通過して濾過した。染料が結合したポリマー溶液を、石英スライド上に4000 rpmで60分間にわたりスピンコートし、100℃で30秒次に205℃で60秒十分に接触させて、熱板焼付した。

塗布性能は良好でありそして248 nmにおける膜吸光度は1000 Å厚で1.376であった。

b. ARC製剤

深紫外線-活性ARCを、上記の反応溶液12.3 g (固形分:15.4%)、CYMEL 303LFのメチル化メラミン-ホルムアルデヒド樹脂1.06 g、p-トルエンスルホン酸1水和物0.055 g及び1-メトキシ-2-プロパノール36.60 gを混合することにより製剤化した。

c. ARC性能

上記のARCを、4000 rpmで60秒スピンコートしそして175℃で60秒間にわたり真空中硬化した。塗布性能は優ないし秀であり、248 nmでの膜吸光度は厚1000 Å当り1.09であった。酢酸エチルストリッピングでは、1205 Åの初期膜厚について0.5%より少なく低下する膜厚と膜吸光度になった。

OCG's CAMP® VIの深紫外線フォトレジストを使用する中間層試験も、候補ARC上で実施された。レジストを4000 rpmで40秒スピンコートし、そして105℃で60秒熱板焼付した。コンタクトプリンター上のブランケット

露光と115℃で60秒の露光後焼付の後、試料をShipley MF®-9

19中60秒現像し次いで溜いでそして乾燥した。レジスト加工の結果は、ARC厚の2.86%増加が観察され、これはARCがレジストとの相互混合に優れた抵抗性を持つことを示した。

室温での30日後に、ARCは、上述のように、4000rpmで60秒スピコートされそして硬化された。塗布性能は非常に良かった。初期値との比較は、膜厚はほんの僅かだけ(2.6%)減少したが、絶対膜吸光度は2.8%増加した。両方の値は優れた貯蔵安定性を示している。

実施例 7

エポキシノボラック樹脂と9-アクリジンカルボン酸から誘導された深紫外線ARCの製造と性能

a. 染料グラフト化オリゴマーを形成するためのエポキシノボラックへの9-アクリジンカルボン酸の添加

磁気攪拌棒及び無水硫酸マグネシウム乾燥管付コンデンサーを備えた100mlの丸底フラスコに、9-アクリジンカルボン酸水和物0.90g(4.03ミリモル)、DEN 438エポキシノボラック樹脂0.72g(4.03ミリモル)、シクロヘキサノン9.19g及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド33.9mg(0.15ミリモル)を投入した。95℃の最初の反応混合物温度では溶液にならなかったのに、シクロヘキサノン9.2gを添加した。次いで、反応混合物を、135°-137℃で20時間攪拌して、染料-グラフト化オリゴマーを形成した。最終溶液の固形分レベルは8.25重量%であった。

約2.0gの1-メトキシ-2-プロパノールを上記のシクロヘキサノン反応溶液(6.0g)に添加し、次いで攪拌した。塗料を0.2μm終点濾過材を通して濾過しそして石英スライド上に5000rpmで60分間スピコートし、次いで熱板に175℃で60秒にわたり十分接触させた。膜吸光度は1000Åで1.238であった。

b. ARC製剤

ARCを、上記の染料を結合したオリゴマー溶液(8.25%が固形分)10.0g、CYMEL 303LFのメチル化メラミン-ホルムアルデヒド樹脂0.464g、p-トルエンスルホン酸1水和物23mg、シクロヘキサノン5.88g及

び1-メトキシ-2-プロパノール5.49 gを混合することにより製剤して、溶液にした。

c. ARC性能

上記のARCを、珪素と石英基板上に、5000rpmで60秒スピコートしそして175℃で60秒間にわたり熱板硬化した。248nmにおける膜吸光度は厚1000Åで1.12であった。841Å厚のARC上に実施された酢酸エチルストリッピングでは、0.7%減の膜厚と1.3%増の膜吸光度になった。両方の数値は十分受容できるものであった。

実施例8

エポキシノボラック樹脂と2-ナフトエ酸から誘導された深紫外線ARCの製造と性能

a. 染料グラフト化オリゴマーを形成するためのエポキシノボラックへの9-ナフトエ酸の添加

磁気攪拌棒、窒素導入管、温度計及び窒素排出管付コンデンサーを備えた250mlの三頸フラスコに、DEN 438エポキシノボラック樹脂5.02 g (28.1ミリモル)、9-ナフトエ酸4.84 g (28.1ミリモル)とシクロヘキサノン55.8 g及び最後にベンジルトリエチルアンモニウムクロライド0.31 g (1.36ミリモル)を添加した。反応を窒素下92℃-100℃で49時間攪拌して染料に結合したオリゴマー溶液を得た。最終溶液の全固形分レベルは15.4重量%であった。

b. ARC製剤

熱硬化性ARC製剤は、上記のオリゴマー溶液12.3 g (固形分: 15.4%)、CYMEL 303LFのメチル化メラミン-ホルムアルデヒド樹脂1.06 g、p-トルエンスルホン酸1水和物55 mg及び1-メトキシ-2-プロパノール36.60 gを混合することにより製剤化した。

c. ARC性能

上記のARCを、珪素と石英基板上に4000rpmで60秒スピコートしそして175℃で60秒間にわたり熱板硬化した。塗布性能は優れていた。248nmでの膜吸光度は厚1000Åで0.88であった。酢酸エチルストリッピング

は、0.35%だけの膜厚減を起こし、他方、膜吸光度は1.61%増加した。

実施例 9

エポキシノボラック樹脂と8-ヒドロキシキナルジンから誘導された深紫外線ARCの製造と性能

a. 染料グラフト化オリゴマーを形成するためのエポキシノボラックへの8-ヒドロキシキノリンの添加

実施例1に記載されている製造と同様にして、深紫外線活性オリゴマーを、DEN 438エポキシノボラック樹脂を、1-メトキシ-2-プロパノール中、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを触媒として使用して、化学量論的量の8-ヒドロキシキノリンと反応させることにより製造した。溶液中の染料が結合したオリゴマーの理論的固形分は29.2重量%であった。

b. ARC製剤

熱硬化性ARC製剤は、上記の染料グラフト化オリゴマー、CYMEL 303LFのメチル化メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、p-トルエンスルホン酸1水和物55mg及び1-メトキシ-2-プロパノールから製造され、それらを下記の比率で混合した：

| 成 分 | ARC溶液中の重量% |
|------------------|------------|
| ・染料グラフト化オリゴマー溶液 | 14.88 |
| ・CYMEL 303LF | 1.65 |
| ・p-トルエンスルホン酸1水和物 | 0.11 |
| ・1-メトキシ-2-プロパノール | 89.68 |

c. ARC性能

上記のARCを、珪素と石英基板上に、4000rpmで60秒スピコートし、次いで205℃で60秒にわたり熱板硬化した。塗布性能は優れていた。248nmでの膜吸光度は厚1000Åで0.87であった。酢酸エチルストリッピングは、膜厚又は膜吸光度の減少を起こさなかった。JSR IX500のフォトレジストで実施した中間層試験は、レジストとの相互混合が殆ど無いか又は無い、ARC厚み増加3.4%を示した。

【図1】

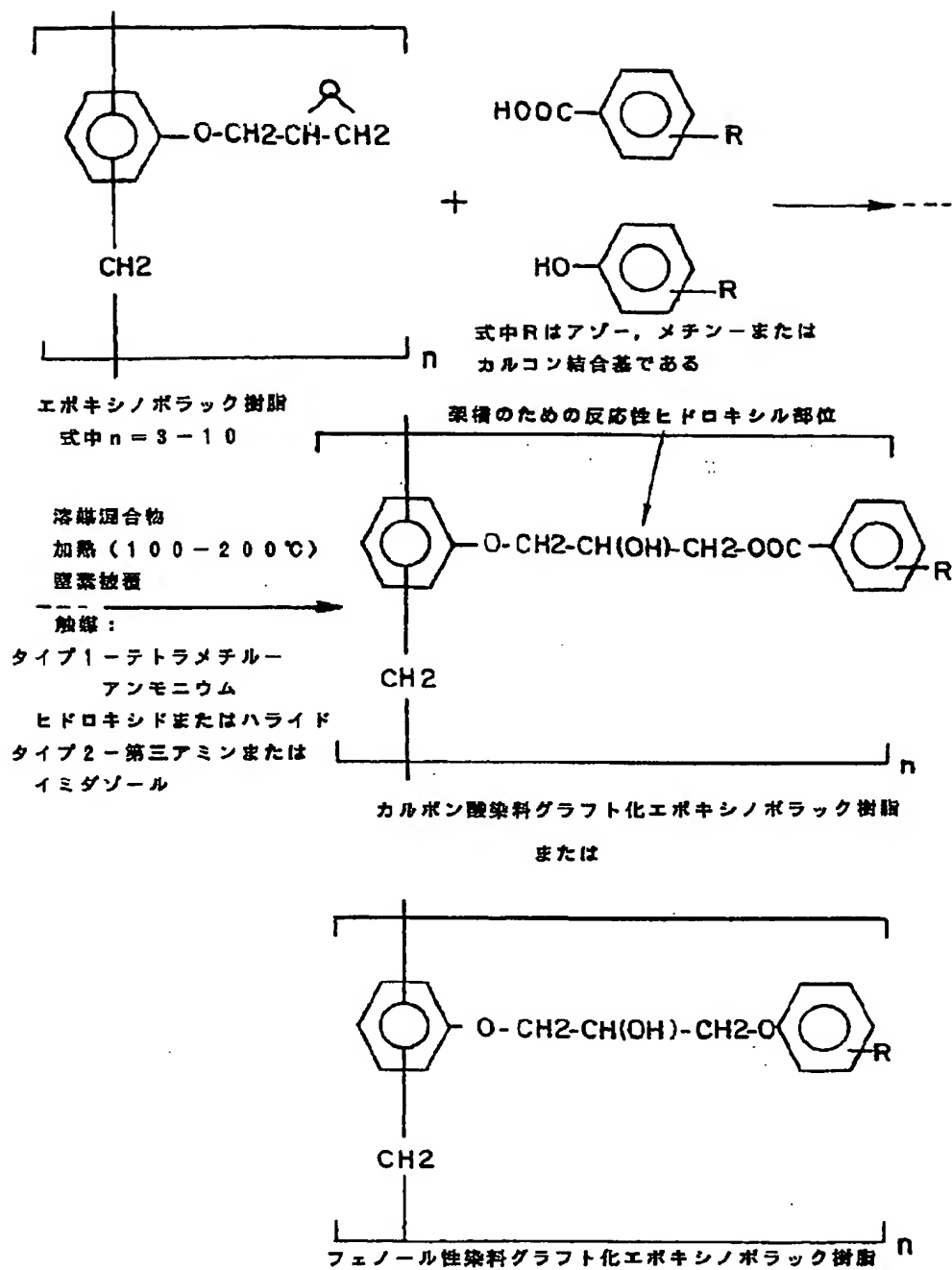


FIGURE 1

【図2】

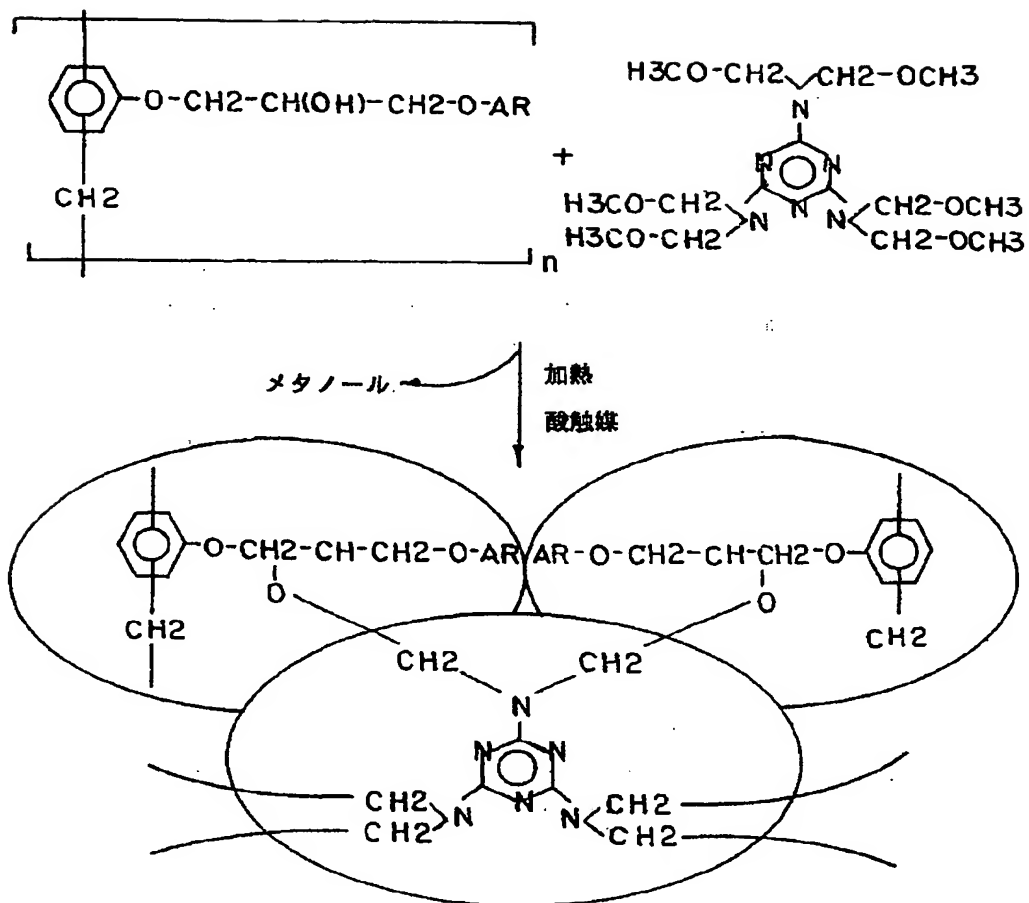
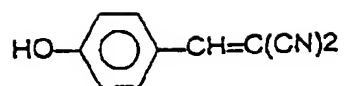
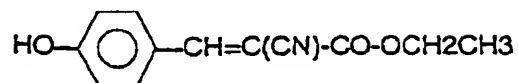


FIGURE 2

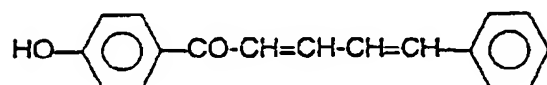
【図3】



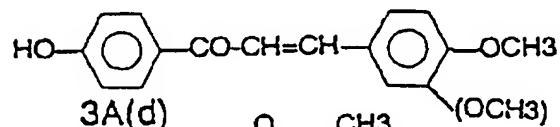
3A(a)



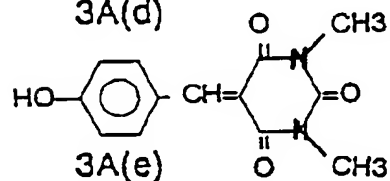
3A(b)



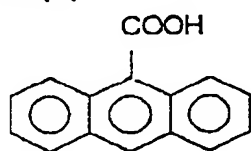
3A(c)



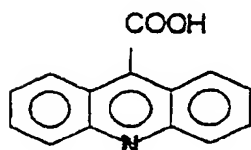
3A(d)



3A(e)



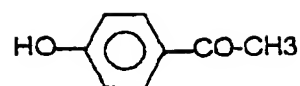
3B(g)



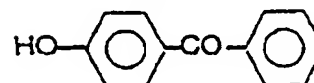
3B(h)



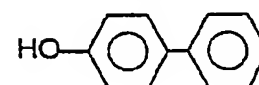
3B(i)



3B(a)



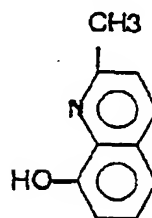
3B(b)



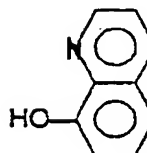
3B(c)



3B(d)



3B(e)



3B(f)

【国際調査報告】

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|--|-----|---|--|-----|--|--|-----|--|---|-----|---|--|--|--|--|--|--|
| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/US95/16728 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| IPC(6) : C08F 24/46; B05D 3/02 US CL : 522/74, 78, 79, 170; 427/386 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 522/74, 78, 79, 170; 427/386 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | US, A, 5,366,846 (KNUDSEN ET AL.) 22 November 1994, see column 10, lines 29 through 35; column 11, lines 22 through 23 and column 13, lines 6 through 59. | 1-27 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | DATABASE WPIL on Questel, week 7031, London: Derwent Publications Ltd., AN 70-55585R JP 45-021951 B (KURASHIKI RAYON COMPANY), see entire abstract. | 1-27 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>* T</td> <td>later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>* A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>* X</td> <td>document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>* E earlier document published on or after the international filing date</td> <td>* Y</td> <td>document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>* L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>* &</td> <td>document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>* O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>* P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> <td></td> </tr> </table> | | | * Special categories of cited documents: | * T | later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention | * A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | * X | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone | * E earlier document published on or after the international filing date | * Y | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art | * L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | * & | document member of the same patent family | * O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | | | * P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | |
| * Special categories of cited documents: | * T | later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| * A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | * X | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| * E earlier document published on or after the international filing date | * Y | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| * L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | * & | document member of the same patent family | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| * O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| * P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Date of the actual completion of the international search 17 APRIL 1996 | | Date of mailing of the international search report 26 APR 1996 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230 | | Authorized officer FREDERICK KRASS <i>Alma-Fig</i> Telephone No. (703) 308-2351 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)*

フロントページの続き

- (72)発明者 シャオ, シー
アメリカ合衆国 ミズーリー 65401 ロ
ーラ ビー. オー. ボックス ジージー
(番地表示なし) ブリュアー サイエ
ンス インコーポレイテッド内
- (72)発明者 ブリュアー, テリー, エル.
アメリカ合衆国 ミズーリー 65401 ロ
ーラ ビー. オー. ボックス ジージー
(番地表示なし) ブリュアー サイエ
ンス インコーポレイテッド内

1. JP, 11-511194, A(1999)

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

1. A. Preselected Phenol - or Preselected Carboxylic-Acid-Functionality Color, and Pori Which Has Epoxy Functional Value Which is Less Than Ten More Greatly than 2.0 (Epoxide)
A color-graft-ized hydroxyl-functionality oligomer resultant with resin; this product has optical-absorption property effective in ARC spreading of a basal layer.;
- b. Alkylation amino plast cross linking agent guided from a melamine, a urea, benzoguanamine, or GURIKORURIRU;
- c. proton acid curing catalyst; -- and -- d. solvent system; containing low thru/or inside boiling point alcohol -- the inside of this solvent system, and alcohol --; of the total solvent content which is 4 to 1 (4:1) even if it occupies 20 (20) weight % at least and there are few mole ratios of alcohol per equivalent methylol unit of amino plast since -- and -- e. the improved ARC constituent which has the ether or the ester bond guided from the Pori (epoxide) molecule -- it is --;
- Improved this ARC is said improved ARC constituent which abolishes the need for the amount thermoplasticity ARC binder of giant molecules which mutual mixing of a resist / ARC component is lost according to a heat-curing operation of ARCs, and the optical density improved in target exposure and ARC thickness is offered, and shows a high solubility difference.
2. Constituent according to claim 1 with which proton acid catalyst has formula weight larger 80g /than mol, and alcoholic content solvent system has 70 degrees C of boiling points, and 180 degrees C.
3. Constituent of publication according to claim 1 chosen from group which Pori (epoxide) resin becomes from bisphenol A-epichlorohydrin resin product, epoxy novolak, o-cresol epoxy novolak, poly glycidyl ether, poly glycidyl amine, alicyclic epoxide, and poly glycidyl ester.
4. Constituent according to claim 1 whose Pori (epoxide) resin is epoxy novolak or o-cresol epoxy novolak which has epoxy larger functional value than 3.5.
5. Constituent according to claim 1 which has molar extinction coefficient of 10,000 (liter / mol-cm) even if there are few color components per formula weight of 100g in target exposure.
6. Constituent according to claim 5 with which color component is g line absorption color, and ARC has optical density of at least 3.5-/micron thickness in g line exposure.
7. Constituent according to claim 6 chosen from group which g line absorption color becomes from phenol functionality derivative and carboxylic-acid functionality derivative of azobenzene.
8. Constituent according to claim 5 with which color component is i line absorption color, and ARC has optical density of at least 5.0-/micron thickness in i line exposure.
9. Constituent according to claim 8 which is phenol functionality color chosen from group which i line absorption color becomes from azo, methine, and chalcone.
10. i line color component is 4-hydroxy. - Constituent according to claim 8 which is beta and beta-dicyano styrene.
11. The constituent according to claim 5 with which a color component is a deep ultraviolet absorption color, and ARC has the optical density of at least 7.0-/micron thickness in deep ultraviolet-rays exposure.
12. The constituent according to claim 11 chosen from the group which a deep ultraviolet absorption color becomes from a hydroxyl functionality acetophenone, a benzophenone, a biphenyl, naphthalene, and a quinoline.
13. The constituent according to claim 12 whose deep ultraviolet absorption color is a 2-hydroxy quinaldine.
14. The constituent according to claim 11 chosen from the group which a deep ultraviolet absorption color becomes from an aromatic series polycyclic type carboxylic acid.

15. The constituent according to claim 14 whose deep ultraviolet absorption color is 9-anthracene carboxylic acid.
16. The constituent according to claim 1 chosen from the group which a proton hardenability acid becomes from a mineral acid, a sulfonic acid, oxalic acid, a maleic acid, a hexamine acid, phthalic acids, and those mixture.
17. The constituent according to claim 16 whose hardenability acid catalyst is low volatility p-toluenesulfonic acid.
18. The constituent according to claim 1 which is high alkylation melamine-formaldehyde resin with which an amino plast cross linking agent has less than 2.0 degree of polymerization.
19. The constituent according to claim 1 with which an alcoholic content solvent system contains the solvent which is chosen from the group which consists of ester, Grimm, the ether, annular ketones, and those mixture in addition to alcohol.
20. The constituent according to claim 19 with which a solvent system contains 70% of the weight or more of 1-methoxy-2-propanol.
21. The constituent according to claim 19 in which a solvent system has the mole ratio of alcohol to the equivalent methylol unit of the amino plast of at least 10:1.
22. A constituent including about 50% per weight of solid content thru/or 90% of color graft-ized hydroxyl functionality oligomer, about 10%, or 50% of amino plast cross linking agent and about 0.1% thru/or 10% of proton acid catalyst according to claim 1.
23. A constituent including about 60% per weight of solid content thru/or 85% of color graft-ized hydroxyl functionality oligomer, about 15%, or 35% of amino plast cross linking agent and about 2% thru/or 5% of proton acid catalyst according to claim 22.
24. A. In Order to Generate Oligomer Color Graft-ized Binder (I),
Preselected phenol - or the preselected carboxylic-acid-functionality color component, and 2
Thermal reaction is carried out under existence of the solvent which is the amount of stoichiometries about the Pori (epoxide) resin which has less than ten epoxy functional value more greatly than 0, and are a graft-ized catalyst and low thru/or an inside boiling point solvent, and contains at least 20% of alcohol.; it is characterized by this reaction making Pori (epoxide) resin convert into a polyether or a polyester derivative.;
- b. It and an alkylation amino plast cross linking agent are mixed under existence of an activity proton acid curing catalyst.; it has an alcoholic mole ratio to the equivalent methylol unit of the amino plast which is at least 4:1, and, as for said solvent and said amino plast,; and all the above-mentioned compounds have the total solid content 3 [about] thru/or about 10 % of the weight.;
- since -- although the becoming activity curing catalyst is included -- the polymerization under storage -- receiving -- essential -- the manufacture approach of a stable amino-plast-cross-linking ARC constituent -- it is -- Said manufacture approach by which it is not necessary to abolish the need of controlling the catalysis under storage by use of the catalyst activated thermally or a photo-oxide catalyst by this, and to run the risk of photoresist mixing, and the improved optical density in target wavelength is attained.
25. The approach according to claim 24 a solid content presentation consists of about 50% thru/or 90% of oligomer color graft-ized binder, about 10%, or 50% of amino plast cross linking agent and about 0.1% thru/or 10% of proton acid curing catalyst.
26. The approach according to claim 25 a solid content presentation consists of about 60% thru/or 85% of oligomer color graft-ized binder, about 15%, or 35% of amino plast and about 2% thru/or 5% of proton acid curing catalyst.
27. Be in Approach of Manufacturing Multilayer-Resist Structure for the Micro Lithography Method. An improving point applies the effective ARC layer on a semi-conductor base material.; This ARC was dissolved in the alcoholic content solvent system. The color-graft-ized hydroxyl functionality oligomer guided from Pori (epoxide) resin, ; which consists of an amino plast cross linking agent and an activity curing catalyst -- carrying out the overcoat of 30 thru/or burning for 120 seconds, and the photoresist layer at about 120 degrees C thru/or 220 degrees C -- becoming --;
- Said method of abolishing the need for the acid resistibility basal layer containing the amount thermoplasticity binder of giant molecules with a high solubility difference without the need of holding the Pori (epoxide) molecular structure in a binder, by this.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

Thermosetting acid resistibility coating and its manufacture approach Field of background 1. invention of invention This invention relates to the lower layer acid resistibility constituent for a multilayer photoresist system, and the thermosetting resin used especially for this acid resistibility constituent.

2. Background of conventional technique Typically, the lower layer acid resistibility coating constituent ("ARC") for using it for a multilayer photoresist system contains the polysulfone and polyimide which have the amount thermoplasticity binder of giant molecules, for example, a high solubility difference, (differential solubility) in order to avoid internal mixing with the upper photoresist. ARCs which blended these thermoplastics needs to use a solvent (NMP), for example, N-methyl pyrrolidone, a gamma butyrolactone, and THFA, and it is hygroscopicity, and these solvents have high surface tension, and show low volatility. Although these properties can raise a solubility difference, there is a fault. That is, dehumidifying, the various faults, for example, the dimple, of a film, a void, foaming, and thickness change originate in use of a low volatile solvent, and may arise.

With the flow towards subhalf micron product (feature) size, the own new fault of a thermoplastic ARC binder is also clear. The most remarkable things in these are those inadequate resistance over internal mixing with a photoresist (even when a low volatile solvent is used). Although slight internal mixing is small in the lower part of a resist product, discriminable distortion is always produced. Since product size is very small, even this slight distortion is unsuitable to actual device manufacture.

In order to conquer these faults, the need of developing the binder for ARCs has arisen from the thermosetting polymer which can be covered from the quick-drying solvent with which solvent resistance and coating quality may be improved. It is known by the high volatility organic solvent that it is fusibility, and the hydroxyl functionality resin (it is hereafter indicated as HA coating) used combining 2 component thermosetting polymer system, for example, an amino plast cross linking agent, is used for wide range common use industrial use coatings, such as a current photoresist constituent. So, they are very desirable things replaced with thermoplasticity and the amount polymer binder of giant molecules.

However, the property in which HA coating bars those use to a lower layer ARC until now, for example, inadequate optical-density; (2) in a (1) super-thin layer film -- low photoresist solvent resistance; -- to unsuitable synthetic technical; (5) g lines, and I line, for marketing for combining the storage instability; (4) chromophore in (3) catalyst-sized gestalt, so that it may be non-functionality it had essentially characterized by restrictive deep (deep part -- deep) ultraviolet absorption.

In the past, when HA coating is used for a micro lithography constituent, it has mainly been used as a monolayer photoresist. These photoresists contain the photo-oxide generating agent delayed in acid-catalyst-sized bridge formation to exposure. Although such a delay catalysis is advantageous to stabilization of upper HA coating to gelation between storage, the delay is a fault to use of HA coating as a lower layer ARC. That is, since a lower layer ARC is exposed for the first time after the overcoat of the layer of a photoresist is carried out on ARC, before making it dangerous exposure or to un-paste a base material, all the more, the lower layer ARC manufactured from HA coating must be hardened, and must be gelled from an activity catalyst.

Moreover, though there is the conventional HA constituent, it gives slight ultraviolet absorption. the above-mentioned conventional HA constituent -- U.S. Pat. No. 4341859; -- No. 4478932; ; of 4518676 No. No. 4734444; it is indicated by No. 5034304; and No. 5376504.

U.S. Pat. No. 3744904 and No. 4149888 are indicating the photo mask manufactured by mixing physically HA coating and an ultraviolet ray absorbent, for example, azo / diazonium coupling agent, (** which is not made to react). However, such coating cannot still perform giving the degree of typical ARC thickness, i.e.,

the optical density demanded by about 500 to 2500 Å, or the level of ultraviolet absorption. Although more colors may be blended in order that such coating may raise those optical density, these photoresists are applied on ARC and the indispensable solvent resistance needed in order to check internal mixing with the photoresist upper layer when printing is typically carried out at 90 to 140 degree C is blocked.

the Europe patent application No. 0636941 -- deep ultraviolet-rays thermosetting -- although ARC is indicated, so that the composition cannot be carried out -- complicated -- the synthetic whole -- Pori (epoxide)

Maintenance of a molecular corpuscle is needed and those reactivity is restricted to a deep ultraviolet-rays chromophore. A cross linking agent is a polyfunctional phenol system compound which has the anthracene part permuted as a structural core. Although functionality is ideal conditions, commercial possibility is restricted for the reason of some [ARC(s) / these]. In the first place, as for preparation of a phenol system / anthracene cross linking agent, chromatography purification of intermediate field and manufacture include many processes, such as manufacture of a compound expensive in a rather fantastic way. To the second the optical density of a coating product -- the latest deepUV lithography (it Petersen(s) J. -- Sturdevant, M. Chaara, R. Blliot, L. Hollifield, R. Soper, D. Stark, N. Thane, and J. --) "Antireflection Coating Process Characterization and Improvement for DUV Lithography at 0.25 µm, ", and SPIE Proceedings: 1995 International Microlithography Symposium and February 19- as a thing required for 24 and 1995 Compared with the value of the 7-15/µm which generally suited, it is low. E. The film transmission data shown to coating of 1000Å thickness prepared in the examples 1 and 2 of P.0636941 are equivalent to the optical density of for example, an only 6.8-/µm and a 3.1-/µm, respectively (with deepU.V.248nm). A cross linking agent [in / in the optical density of coating / a constituent]: Although it may be improved by raising the ratio of an epoxy resin, such combination has risk of reducing resist compatibility (that is, internal miscibility being raised). Furthermore, a cross linking agent mostly consists of aromatic series and a polycyclic aromatic compound, and the increment in those concentration reduces the etch rate of ARC to a photoresist, and draws the etching bias (bias) of a negative, and loss of dimension control. so, the main technical problems of this invention cancel the fault of the conventional technique -- new -- it is offering thermosetting ARC and its process.

The special technical problem of this invention is offering the high optical density ARC which is resistance to interior mixing of a photoresist by super-thin layer thickness.

the thermosetting by which it has been improved for the wide range exposure wavelength on which another technical problem of this invention includes deep ultraviolet rays, I line, and g line -- it is offering the process of ARC.

The technical problem of this invention is offering HA coating by which it was improved for using it as a lower layer ARC which is among a solution, however may be stored in stability together with an activity catalyst so that a bridge's may be constructed before exposure, although it is after being taken out from storage again.

Explanation of a drawing Drawing 1 is a reaction scheme for manufacturing the color graft-ized hydroxyl functionality oligomer which leaves epoxy novolak resin.

Drawing 2 is a hardening scheme for ARC which consists of color graft-ized hydroxyl functionality oligomer and a methylation melamine formaldehyde amino plast cross linking agent.

Drawing 3 A expresses the chemical formula of the epoxy resin graft substituent for I line ARC use.

Drawing 3 B expresses the chemical formula of the epoxy resin graft substituent for deep ultraviolet-rays ARC use.

A detailed publication and desirable mode Thermosetting HA of this invention Generally ARC contains a color graft-ized hydroxyl functionality oligomer binder combining the amino plast cross linking agent in the solvent system containing an activity acid catalyst alcoholic [quick-drying]. :a which this constituent becomes from the desirable following --; which is the color graft-ized hydroxyl functionality oligomer resultant of the preselected phenol system or a carboxylic-acid functionality color, and Pori (epoxide) resin, has an epoxy functional value smaller than 10.0 (10) more greatly than 2.0 (2) as for the above-mentioned resin, and has an ARC light absorption property with the effective product obtained

b) Alkylation amino plast cross linking agent guided from a melamine, a urea, benzoguanamine, or glycoluryl;

c) It is the proton acid catalyst (for hardening) which has desirable formula weight larger 80g /than a mol. ; and d -- the alcoholic content solvent system of the boiling point (70 to 180 degree C) of whenever [low thru/or middle]. [whose mole ratio of the alcohol per equivalent methylol unit of amino plast at least 20% of the weight of alcohol is contained, and is at least 4:1]

Every time the Pori (epoxide) molecular corpuscle crosses contribution of a constituent to synthetic [at large], it is not held, but rather, when it reacts with a color, it means that either the stable ether or an ester bond is formed, and there is.

the effective light absorption property for ARC -- the at least 3.5-/micron film thickness in g line exposure -- desirable -- I line exposure wavelength -- an at least 5.0-/micron -- and -- desirable -- deep ultraviolet rays -- the last of an at least 7-/micron -- the optical density by the value by the spectrophotometer in ARC is needed.

This constituent is hardened according to a heat-curing operation between 30 thru/or the microphone RORISO graph printing cycle of 120 seconds.

Initiation matter 1. Epoxy resin The suitable epoxy resin initiation matter includes the Pori (epoxide) resin which has epoxy functionality fewer than 10 (ten pieces), and includes a bisphenol A-epichlorohydrin resin product, an epoxy novolak, o-cresol epoxy novolak, other poly glycidyl ether, a poly glycidyl amine, ring type aliphatic series epoxide, and poly glycidyl ester more nearly especially. Although the epoxy resin which has the functionality more than 2.0 (two pieces) is needed, the resin which has bigger functionality than 3 is desirable. Especially the epoxy novolak and o-cresol epoxy novolak that have bigger functionality than 3.5 in the latter group are desirable. The examples of the epoxy resin initiation matter in which the permission in each class described above is possible are as follows.

| 樹脂種類 | 市販生成物* | 生成物化学 |
|---------------------|---|--------------------------------------|
| *ビスフェノールA/エポキシドヒドリン | EPON [®] 828, DER [®] 331 | |
| *グリシジルアミン型 | EPICLON [®] 430 | テトラグリシジルメチレンジアニリン |
| *エポキシノボラック | DEN [®] 438 | |
| *o-クレゾールエポキシノボラック | EPON [®] 樹脂 164 | |
| 環式脂肪族エポキシド | エニオンカーバイド ERL 4299 | ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルアジペート) |
| *ポリグリシジルエーテル | ALRALDITE [®] PT-810 | ペンタエリトリトールトリグリシジルイソシアヌレートトリグリシジルエーテル |
| ポリグリシジルエステル | | ジグリシジル 1,2-シクロヘキサジニルホスフェレート |

*EPON[®] はシェルケミカルカンパニーの登録商標であり、DER[®] はダウケミカルカンパニーの登録商標であり、ARALDITE[®] はチババーガイギーコーポレーションの登録商標であり、そして、EPICLON[®] はダイニッポインク&ケミカルズ Inc. の登録商標である。

2. Epoxy resin graft substituent When they are made to react to the epoxy resin graft substituent for which were suitable with the epoxide radical of resin including phenol nature and a carboxylic-acid functionality color, it forms the respectively stable ether or a respectively stable ester bond. Mono-functionality phenol nature and a carboxylic-acid compound are desirable for restricting bridge formation of the epoxy resin between graft-ized reactions. In addition, other graft-ized phenol nature and carboxylic-acid compounds together with a coating component must give sufficient light absorption so that the optical-density

requirement described above about the ARC matter may be answered. This usually means that it must show the molar extinction coefficient (expressed with a liter / mol-cm) of 10000 even if there is little graft substituent per formula weight of 100g on target exposure wavelength.

The desirable graft substituent for g line application includes the phenol nature and carboxylic-acid functionality azo dye which were suitably guided from the azobenzene. For example, especially a color like 4-dimethylamino-4'-hydroxyazobenzene and 4-dimethylamino-4'-hydroxyazobenzene is effective.

Various phenol nature functionality azo for I line application, methine, and a chalcone color can be used as an epoxy resin graft substituent. A 4-hydroxy benzaldehyde or a vanillin (4-hydroxy-3-methoxy benzaldehyde), MARONO nitril and ethyl cyano acetate and N, N' - The methine dye formed of condensation with the permuted valeraldehyde is an especially effective epoxy resin graft substituent for the I line ARC. similarly, the chalcone color produced from condensation with an aldehyde like a 4(3- or)-hydroxy acetophenone, 4-methoxy benzaldehyde, 3,4-dimethoxybenzaldehyde, and a SHINAN aldehyde is a very useful graft substituent. The color structure which is an example is shown in drawing 3 A. In these, it is 4-hydroxy. - beta and beta-dicyano styrene (drawing 3 A (a)) is an especially desirable graft substituent, in order to obtain a high absorbance by 365nm.

The hydroxyl functionality acetophenone shown in drawing 3 B (a thru/or f) for a deep ultraviolet application, a benzophenone, a biphenyl, naphthalene, and a quinoline compound are desirable graft substituents, and its 2-hydroxy quinaldine (drawing 3 B (e)) is desirable especially because of the high absorbance in 248nm. The aromatic series polycyclic type carboxylic acid (drawing 3 B (g thru/or i)) respectively) is effective in order to attain a strong deep ultraviolet absorbancy index again. In these, especially 9-anthracene carboxylic acid (drawing 3 B (g)) is desirable. or [that those useful light absorption properties are held although the ARC colors described above are various points in those structures, for example, chemistry denaturation may be carried out by the chlorine atom permutation on an aromatic series ring] -- or it improves -- even having -- carrying out should be understood.

3. acid catalyst strong various proton acid -- thermosetting -- it can be used as a curing catalyst for ARC. For example, these include a mineral acid, a sulfonic acid, oxalic acid, maleate, a hexamine acid, phthalic acids, and those mixture. Preferably, formula weight is a top [g //mol / 80]. A low volatility sulfonic acid, especially Para toluenesulfonic acid are the very desirable catalysts for an ARC application because of those high activity and compatibility with polymer resin.

4. Amino plast cross linking agent The suitable amino plast cross linking agent includes melamine-formaldehyde resin, benzoguanamine-formaldehyde resins, GURIKORURIRU-formaldehyde resins, and formaldehyde resin. Use of these resin in alkylation, i.e., methylation, and/or the butyl-ized gestalt is highly desirable in order to obtain the long storage life under catalyst conditions, about 3, or 12 months.

CYMELR300 or CYMELR303 of American Cyanamid Company (LF)

** -- it is melamine-formaldehyde resin [like] methylated highly, and it is desirable especially in order that what shows polymerization degree fewer than 2 may obtain good storage stability, the quick quality of hardenability, and coating that has high solvent resistance.

5. Solvent and additive The suitable solvent includes the ether, ring type ketones, and those mixture in low thru/or inside boiling point (70 thru/or 180 degrees C) alcohol, ester, and a glyme list. alcohol -- desirable -- at least 20 % of the weight of ARC solvent systems -- containing -- and the mole ratio of the alcohol per equivalence methylol unit of amino plast -- desirable -- at least 4:1 -- moreover, it is 10:1 more preferably.

The example of the suitable solvent about a class includes the following.

Solvent class Example alcohol Isopropanol, n-butanol, ethyllactate, 1-methoxy-2-propanol (PM), 2-methoxyethanol, a 2-ethoxyethanol ketone A cyclohexanone, cyclopentanone ester PM acetate, ethyl 3-ethoxy propionate, Methyl 3-methoxy propionate Cellosolve acetate glyme / ether Jig lime (screw (2-methoxy ethyl) ether), dipropylene glycol wood ether, anisole It is desirable especially in order that the solvent system containing 70% of the weight or more of 1-methoxy-2-propanol may obtain good spin coating quality and long storage life. Coating can denaturalize in the small quantity of the high-boiling point ARC solvent of common use like N-methyl pyrrolidone and tetrahydrofurfuryl alcohol, if a solvent does not cause coating quality or a resist immiscible sexual problem in order to improve the solubility of a color graft-ized oligomeric binder (to 20% of the weight of all solvents). FLUORAD of a fluorine surfactant, for example, 3M company, Flow modifiers like FC-171 or FC-430 are 50 (based on solution weight) thru/or a 1000 ppm level, and or they improve the homogeneity of coating on base material topography, they can add the humid defect between resist-ARC films to a ***** sake at a coating solution. Similarly, organic silicon adhesion promoters like glycidoxy propyltriethoxysilane are 0.01 (based on solution weight) thru/or 0.15% of the weight of a level, and they can be added in order to improve the adhesion of ARC to a semi-conductor

base material.

The manufacture approach HA of this invention The mere two-step approach is used in manufacturing ARC. Although described above, Pori (epoxide) resin [like] is made to react in a first stage story, so that one sort of the above-mentioned phenol nature or a carboxylic-acid functionality color and an oligomeric color graft-ized binder may be formed. Although this is other known, it is more troublesome composition and that of the complicated cross linking agent and the composition made to react which needs multistage story composition for Pori (epoxide) is chemically contrastive. A reaction Fig. is shown in drawing 1 which uses the epoxy novolak resin as Pori (epoxide) initiation matter. An epoxy novolak and a color are mostly combined in the amount of stoichiometries, and are heated at about 100 thru/or about 200 degrees C under existence of a graft-ized catalyst under nitrogen covering, and a graft reaction is produced. although various catalysts can be used -- however, a tetramethylammonium salt like :1 chloride with two desirable molds, or a hydroxide and 2 tertiary amines, especially an imidazole compound. A graft-ized reaction can usually be performed in an ARC combination solvent. A resultant remains in a solution preferably.

In a second stage story, the solution of an oligomeric color graft-ized binder is combined with amino plast, an acid catalyst, and other additives like a surfactant, and is diluted to desired total-solids concentration. Generally the sequence of addition is not fatal for the engine performance. In a solution, by 1500 thru/or 5000rpm, 30 thru/or when carrying out spin coat *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. for 90 seconds and hardening by the after-backing attachment, 3 thru/or 10% of the weight of a total-solids level are typically needed in an ARC solution, in order to attain desired 500 thru/or 2500A film thickness. Desirable coating constituent A color graft-ized oligomeric binder, an amino plast cross linking agent, and desirable presentation range about an acid catalyst (based on all the resin solid content in an ARC solution), They are as follows.

固形成分

コーティングの重量百分率

| | <u>有用な範囲</u> | <u>特に好ましい範囲</u> |
|--------------------|---------------|-----------------|
| 染料グラフト化オリゴマー性バインダー | 5 0 ないし 9 0 | 6 0 ないし 8 5 |
| アミノプラスト架橋剤 | 1 0 ないし 5 0 | 1 5 ないし 3 5 |
| 酸触媒 | 0 . 1 ないし 1 0 | 2 ないし 5 |

When combining in these ratios, HA non-reflective coating shows the quick quality of hardenability in excellent resist compatibility, i.e., it mixes together and there is nothing a pan, good room temperature storage stability, and the baking temperature between 150 degrees C and 200 degrees C.

Operation A thermosetting new ARC constituent is applicable to satisfaction enough on all the semi-conductor base materials that include polycrystal nature silicon, a silicon dioxide, silicon (oxy-) nitride, aluminum, aluminum / silicon alloy, and a tungsten in a crystalline list. ARC is applied by spin coating for 30 thru/or 90 seconds by 1000 thru/or 6000rpm. The spin rate of 1500 thru/or 3500rpm is desirable especially in order to obtain coating uniform [on 6"8 / and /" base material used for a semi-conductor manufacturer by usual] without a defect. ARC can be burned with a hot plate or equivalent baking equipment for 30 thru/or 120 seconds by 120 thru/or 220 degrees C after spin coating. 150 thru/or the baking temperature of 200 degrees C and 60 thru/or the baking time amount for 90 seconds are effective especially in order to attain high solvent resistance. The hardening reaction of ARC is shown in drawing 2 in graph.

It applies by spin coating on hardened ARC, and it can be burned weakly after that, and a photoresist is carried out, and is exposed, and is developed, and a desired masking pattern is produced. Exposure after-backing attachment by request can be applied to a resist before development. After that, it is various gas or a gas mixture object about a resist pattern, and in order to etch an organic material in a micro lithograph technique, it imprints in an ARC layer by reactive ion etching (what is known also as desiccation etching or plasma etching) which uses mixture with what, O₂, Cl₂, CF₃, HCF₃, and SF₆, is known as it is effective, and those N₂, Ar(s) and heliums etc. [for example,] After etching an ARC layer, a semi-conductor base material can be made to adhere through the pattern formed in etching alternatively, carrying out an ion implantation or a resist, and ARC. When these phases are completed, the dissolution in plasma etching and/or aqosity, or a nonaqueous nature stripping chemical removes a resist and ARC. Then, the base material by which stripping was carried out is [for the further application of ARC which starts a new processing cycle and/or a photoresist] ready.

Example 1 Manufacture of the I-line ARC guided from color-graft-ized epoxy novolak resin, and manufacture of property a. 4-(beta and beta-dicyano vinylene) phenoxy-functionality oligomer DE by the Dow Chemical Co. (DOW Chemical) in the 1l. round bottom flask which was placed all over the oil bath and equipped with the electromagnetic-mixing rod, the nitrogen inlet, and the reflux capacitor
ン (DEN®) 438 エポキシノボラック樹脂 (68.86g, 平均官能価=3.

6 Weight per epoxy equivalent = 178.5g [Eq] /and 1-methoxy-2-propanol (200ml) were supplied. In order to dissolve an epoxy resin in a reaction solvent, contents were warmed and stirred under nitrogen. After the solution homogenized, the 4-hydroxy benzaldehyde (4-HBA, 47.11g, 0.386 mols) was added in said reaction flask together with 1-methoxy-2-propanol 80ml of an addition. Tetramethylammonium hydroxide which is a graft-ized catalyst (25-% of the weight water solution 5)

00g was added immediately after that and, subsequently it washed using 1-methoxy-2-propanol 20ml. It heated and flowed back and, subsequently said reaction contents were held at said temperature (about 120 degrees C) for 4 hours. Subsequently, contents were cooled to the room temperature, and in order to form an I-line activity 4-(beta and beta-dicyano vinylene) phenoxy chromophore by the reaction with the benzaldehyde radical by which the graft was carried out subsequently to said resin, the MARONO nitril (25.48g, 0.386 mols) which dissolved in 1-methoxy-2-propanol 80ml was added. In order to complete said condensation reaction, said solution was stirred at the room temperature for about 16 hours, and it neutralized by subsequently adding 3.15g of p-toluenesulfonic-acid monohydrates. The theoretical solid content concentration of the color-graft-ized oligomer in said solution is 26.

It is 9 % of the weight.

b. ARC pharmaceutical preparation The 40.00g of the above-mentioned color-graft-ized oligomer solutions, American cyanamide

(American Cyanamid) 社製のシメル (CYMEL®) 300 メチル化メラミン

The ARC constituent was manufactured by mixing 2.00g of HORUMUARUDEHODO resin, and 0.50g of toluenesulfonic acid monohydrates, and subsequently diluting this mixture to about 6 % of the weight of total solids using 1-methoxy-2-propanol.

c. Property of ARC In order to evaluate a property, the spin coat of said ARC was carried out in 60 seconds and on 3 "glass disk and 3" wafer by 4000rpm. Subsequently this test piece was able to be burned for 60 seconds at 200 degrees C by 100 degrees C for 30 seconds on the hot plate. Subsequently, in order to determine said solvent resistance of ARC, the stripping trial (following, reference) was performed using the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate which is the usual photoresist solvent. The result of said stripping is shown in Table A.

Explanation of a stripping trial The silicon base material and glass base material which were covered are used respectively, and the thickness of a film and the absorbance of a *-reflecting layer are determined. Subsequently to a photoresist solvent, it is immersed for 5 seconds, subsequently spin desiccation of said test piece is carried out for 30 seconds by 5000rpm, and, subsequently it can be burned for 60 seconds at 100 degrees C on a hot plate. Subsequently the thickness and the absorbance of a film are re-determined. When reduction (> 5%) which exceeds several % in the thickness or the absorbance of a film arises by solvent immersion, it is judged with said ARC having solvent resistance inadequate usually practically.

表A

実施例1のARCに対するストリッピング結果

| 試験片 種類 | フィルムの厚さ (Å) | | | フィルムの吸光度 (@ 365 nm) | | |
|-----------|-------------|------|---------|---------------------|-------|---------|
| | 前 | 後 | 変化率 (%) | 前 | 後 | 変化率 (%) |
| *珪素 | 1446 | 1428 | -1.2 | | | |
| *珪素 | 1418 | 1403 | -1.1 | | | |
| *ガラス | 1485 | 1527 | +1.2 | 0.798 | 0.818 | +2.5 |
| *ガラス | | | | 0.798 | 0.773 | +0.1 |

The response to the thickness of a film and the stripping of an absorbance was so low that it could be

permitted, and it was shown that this thing has the solvent resistance excellent in said ARC. Similarly, the optical density (5.4-/micron) of a paint film exceeded the 5/micron of target desired value in I-line spreading.

Example 2 Room temperature storage stability of ARC The ARC constituent of an example 1 was left at the room temperature, and in order to check with time the thickness of a paint film, an absorbance, and solvent resistance (solvent resistance which is measured by stripping), it extracted periodically. The same spreading and the same printing conditions as what was indicated by the example 1 were used in order to apply said paint film. Storage stability is shown in Table B. Change of the property uniquely observed over 16 weeks for the natural fluctuation in a test method although said result showed some small deflections was a slight reduction of the thickness of a film, and the slight increment in the absorbance of a film, and these both were what may be permitted from the standpoint of use.

表 B

実施例 1 の ARC に対する室温貯蔵安定性の結果

| 貯蔵時間 (週) | フィルムの厚 さ (Å) | 初期からの 変化率% | フィルムの 吸光度 | 初期からの 変化率% | ストリッピング 厚さ | (%) * 吸光度 |
|-------------|-----------------|---------------|--------------|---------------|---------------|--------------|
| 初期 | 1273 | — | 0.767 | — | -0.8 | 0 |
| 2 | 1252 | -1.7 | 0.787 | +2.6 | -0.8 | -0.5 |
| 4 | 1253 | -1.6 | 0.773 | +0.8 | -0.4 | +0.4 |
| 6 | 1238 | -2.8 | 0.773 | +0.8 | -0.6 | 0 |
| 8 | 1239 | -2.7 | 0.795 | +3.7 | -0.6 | — |
| 1 2 | 1234 | -3.1 | 0.787 | +2.6 | -0.6 | -0.7 |
| 1 6 | 1242 | -2.4 | 0.782 | +2.0 | — | — |

* It is related with the thickness of a reserve-strip film, and the rate of change of spectrometry.

Shell Chemical (Shell Chemical) Epon in the 250ml round bottom flask equipped with the example 3 heating mantle, the electromagnetic-mixing rod, the nitrogen inlet, and the reflux capacitor Manufacture of the I-line ARC guided from color-graft-ized o-cresol epoxy novolak resin, and manufacture of property a.4-(beta and beta-dicyano vinylene) phenoxy-functionality oligomer (E)

PON®) 1 6 4 o-クレゾールエポキシノボラック樹脂 (22.55g, 平均

Functional value =5, weight per epoxy equivalent = 220g [Eq] /, a 4-hydroxy-benzaldehyde (4-HBA, 12.52g, 0.103 mols), and 1-methoxy-2-propanol (60ml) were supplied. In order to dissolve an epoxy resin and 4-HBA in a reaction solvent, contents were warmed and stirred under nitrogen. After the solution homogenized, the tetramethylammonium hydroxide (2.00g of 25-% of the weight water solutions) which is a graft-ized catalyst was washed using 1-methoxy-2-propanol 10ml.

It heated and flowed back and, subsequently said reaction contents were held at said temperature (about 120 degrees C) for 4 hours. Subsequently, contents were cooled to the room temperature, and in order to form an I-line activity 4-(beta and beta-dicyano vinylene) phenoxy chromophore by the reaction with the benzaldehyde radical by which the graft was carried out subsequently to said resin, the MARONO nitril (677g, 0.386 mols) which dissolved in 1-methoxy-2-PUROBA Norian 30ml was added. In order to complete said condensation reaction, said solution was stirred at the room temperature for about 16 hours, and it neutralized by subsequently adding 1.25g of p-toluenesulfonic-acid monohydrates. The theoretical solid content concentration of the color-graft-ized oligomer in said reaction mixture was 29.1 % of the weight.

b. ARC pharmaceutical preparation The 40.00g of the above-mentioned color-graft-ized oligomer solutions, American cyanamide

(American Cyanamid) 社製のシメル (CYMEL®) 303LFメチル化メラミ

The ARC constituent was manufactured by mixing 3.23g of N-HORUMUARUDEHODO resin, and 0.30g

of toluenesulfonic acid monohydrates, and subsequently diluting this mixture to about 6 % of the weight of total solids using 1-methoxy-2-propanol.

c. Property of ARC In order to evaluate a property, the spin coat of said ARC was carried out in 60 seconds and on 3 "glass disk and 3" wafer by 4000rpm. This test piece was able to be burned at 175 degrees C for 60 seconds on the hot plate. Subsequently the absorbance of the film in 365nm before and after the stripping using a photoresist solvent (ethyl lactate) and the thickness of a film were determined as the optical density of ARC, and a scale of solvent resistance. In order to determine the inclination in mutual mixing with a photoresist, the interlayer trial (following, reference) was also performed to said ARC. A result is summarized in Table C. The response of the thickness of the film to ethyl lactate stripping and an absorbance was very low, and it was shown that this thing has the solvent resistance excellent in said ARC. A middle class value is less than 3%, and this thing showed the desirable low potential over both resists mixing.

表C

実施例3のARCに対するストリッピング及び中間層試験の結果

| 試験片 種類 | ストリッピング | | ストリッピング | | 中間層 | |
|--------------------------|---------|------|-------------|------------------|-----------|------|
| | 前 | 後 | フィルムの厚さ (Å) | フィルムの吸光度 | 前 | 後 |
| ・珪素 (二枚の試験 片の平均値) | 1812 | 1808 | -0.2 | | | |
| ・ガラス (二枚の試験 片の平均値) | 1810 | | | 0.939 0.943 -0.4 | 1898 1937 | +2.1 |
| ・珪素 | | | | | | |

Explanation of an interlayer trial An interlayer trial is usually performed as following to an I-line ARC constituent. Said thickness of ARC is determined with polarization analysis after spreading and printing. Subsequently, the spin coat of the layer with a thickness [like IXby Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.500EL / of a high resolution I-line photoresist] of 1 micron is carried out on said ARC. In order to carry out software BEKU of this photoresist on a 100-degree C hot plate subsequently and to ensure exposure covering the whole, immersion exposure is carried out on a contact printer, and subsequently it is back-

exposed in 60 seconds and on a hot plate at 120 degrees C. In order to remove the exposed photoresist, it is said test piece. を次いで、シプレイ(Shipley) 社製のMF®-819ホトレジスト現像液中で6

Negatives are developed for 0 second. After drying said test piece using nitrogen, the thickness of said ARC layer is re-determined. when sufficient mixing with ARC and a resist takes place, it comes out, and it carries out and this is usually shown as % to start ARC thickness for which an ARC layer shows the increment in thickness and which will exist -- I will come out. Probably, ARC by which mutual mixing is carried out strongly shows the increment in the thickness which exceeds 10% after resist processing. It is thought that the value below;3% considered that less than 5% of interlayer value may be permitted (start ARC thickness is assumed to be 1000-2000Å) is excellent.

Example 4 The manufacture and the property of the high melamine-HORUMUARUDEHODO content I-line ARC which were guided from color-graft-ized epoxy novolak resin

実施例1で製造された染料-グラフト化オリゴマーとシメル(CYME L®)

The I-line ARC constituent was manufactured by mixing 303LF methylation melamine-HORUMUARUDEHODO resin and other components by the following ratio.

| 成分 | ARC溶液 中の重量% |
|---|----------------|
| ・ 実施例1からの染料-グラフト化オリゴマー溶液 (オリゴマー固形分26.9重量%) | 14.08 |
| ・ シメル(CYME L®) 303LF | 2.13 |
| ・ p-トルエンスルホン酸一水和物 | 0.11 |
| ・ 1-メトキシ-2-プロパノール | 83.68 |

In order to evaluate a property, the spin coat of said ARC was carried out in 60 seconds and on 3 "glass disk and 3" wafer by 4000rpm. ; which could be burned at 135 degrees C - 200 degrees C for 60 seconds on the hot plate in this test piece, and performed the ethyl lactate stripping trial and the interlayer trial after that -- this result is summarized in Table D. The stripping response was very good. A middle class response is 3% or less in all temperature, and this thing showed that said ARC had the solvent resistance which was excellent in the broadcloth baking temperature range.

表D

実施例4のARCに対するストリッピング及び中間層試験の結果

| 試験片 種類* | 焼付け 温度 (°C) | ストリッピング | | ストリッピング | | ストリッピング | | 中間層 | |
|------------|-------------------|---------|------|---------|-------|---------|---------|------|------|
| | | 前 | 後 | 変化率 (%) | 前 | 後 | 変化率 (%) | 前 | 後 |
| ・珪素 | 175 | 1203 | 1200 | -0.2 | | | | | |
| ・ガラス | 175 | 1057 | | | 0.585 | 0.583 | -0.3 | | |
| ・珪素 | 135 | | | | | | | 1186 | 1210 |
| ・珪素 | 150 | | | | | | | 1178 | 1206 |
| ・珪素 | 175 | | | | | | | 1128 | 1154 |
| ・珪素 | 200 | | | | | | | 1105 | 1137 |

(* 二枚の試験片の平均値)

example 5 the I-line ARC constituent of the micro lithograph engine-performance example 4 of the I-line ARC of an example 4 -- 6" -- the spin coat was carried out for 60 seconds by 2800rpm on the silicon substrate, subsequently hot-plate printing was carried out over 60 seconds at 175 degrees C, and the paint film of 1165A thickness of names without a blemish was obtained. Subsequently, various superresolution I-

line photoresists were applied to the thickness of 1 micron on Candidate ARC (following). ***** of the sample which carried out resist spreading was carried out at about 90 degrees C for 120 seconds (it is 40 seconds respectively on three sorts of in-line hot platens), and, subsequently the mask with line spacing images, such as the range of a 0.4 to 2 micrometer pitch, was used and exposed on the canon 2000 I-beam I-line stepper (NA=0.52, a sigma = 0.5). Printing *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. after exposure and of the wafer sample is carried out in about 120 seconds (it is 40 seconds respectively on three sorts of in-line hot platens), and it is TOK's. Rinse development was carried out once [60] per second in the NMDW developer, and the image was made clear.

Resist contained in a test sample TOK IP3300 TOK IP3500 Mitsubishi 8200 (Mitsubishi) 14Ns Mitsubishi 8100 (Mitsubishi) 16Ns Sumitomo (Sumitomo) PFR-38A JSR IX500EL Horizontal cutting of the patternizing resist on an ARC sample was carried out for inspection by the scanning electron microscope, and the description of 0.35-micrometer line image was judged. In all cases, it is :, i.e., a resist, which was larger than 85 degrees as for the image wall angle of an image, and was perpendicular as for the side attachment wall. - The curve or swelling (step) of an image which will become the index of mutual mixing of ARC was not observed. The resist image directly patternized on the silicon substrate showed the strong remarkable wave pattern as what is proved by existence of the sharp periodic notch in the side attachment wall of an image. on the other hand, when ARC exists, there are many remarkable wave types -- it is alike and is controlled.

Example 6 Addition of 9-anthracene carboxylic acid to the epoxy novolak for forming epoxy novolak resin, manufacture of the deep ultraviolet ARC guided from 9-anthracene carboxylic acid, and engine-performance a. color graft-ized oligomer 25 [equipped with nitrogen installation tubing, the magnetic stirring rod, the thermometer, and the capacitor with a nitrogen exhaust pipe]

0 m l の三類フラスコに、DEN® 438 エポキシノボラック樹脂 3.24 g (1

8.2 millimols, 4.00g (18.0 millimol) of 9-anthracene carboxylic acids, cyclohexanone 40.85g, and benzyl triethyl ammoniumchloride 0.20g (0.88 millimol) were added. The reaction mixture was heated at 96-degree-102 degree C under nitrogen for 16 hours, and color-graft-ized oligomer was obtained. After a short time, the nitrogen style was intercepted and the nitrogen exhaust pipe was transposed to the sulfuric anhydride magnesium dry pipe.

It passed through 0.2-micrometer terminal point, and the solution which added the above-mentioned reaction solution (4.0g) to 1-methoxy-2-propanol 6.0g, and was subsequently obtained was filtered. The spin coat of the polymer solution which the color combined was carried out over 60 minutes by 4000rpm on the quartz slide, at 100 degrees C, for 30 seconds, next, it was made to fully contact for 60 seconds at 205 degrees C, and hot-platen printing was carried out.

The spreading engine performance was good and the film absorbance in 248nm was 1.376 in 1000A thickness.

b. ARC pharmaceutical preparation About the deep ultraviolet-activity ARC, they are the 12.3g (solid content: 15.4%) of the above-mentioned reaction solutions, and CYMEL. It pharmaceutical-preparation-ized by mixing 1.06g [of methylation melamine-formaldehyde resin of 303LF], 0.055g [of p-toluenesulfonic acid monohydrates], and 1-methoxy-2-propanol 36.60g.

c. ARC engine performance Spin coat *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. of the above ARC was carried out for 60 seconds by 4000rpm, and it was hardened under the vacuum over 60 seconds at 175 degrees C. The spreading engine performance did not have A, and it surpassed, it occurred, and the film absorbance in 248nm was per [1.09] 1000A of thickness. In ethyl-acetate stripping, it became the thickness which falls fewer about 1205A initial thickness than 0.5%, and a film absorbance.

OCG's CAMP® VIの深紫外線フォトレジストを使用する中間層試験も、

It carried out on Candidate ARC. The spin coat of the resist was carried out for 40 seconds by 4000rpm, and hot-platen printing was carried out for 60 seconds at 105 degrees C. The blanket on a contact printer 露光と115℃で60秒の露光後焼付の後、試料をShIPLEY MF®-3

Negatives were developed for 60 seconds 19 inside, and subsequently it rinsed and dried. As for the result of resist processing, the increment in 2.86% of ARC thickness was observed, and this showed that it had the resistance ARC excelled [resistance] in mutual mixing with a resist.

30 days after the room temperature, as mentioned above, by 4000rpm, the spin coat of the ARC was carried out for 60 seconds, and it was hardened. The spreading engine performance was very good. Although

whether the thickness of the comparison with initial value is merely slight decreased (2.6%), the film absorbance increased 2.8% absolutely.

Both values show the outstanding storage stability.

Example 7 Addition of 9-acridine carboxylic acid to the epoxy novolak for forming epoxy novolak resin, manufacture of the deep ultraviolet ARC guided from 9-acridine carboxylic acid, and engine-performance a. color graft-ized oligomer To the 100ml round bottom flask equipped with the magnetic stirring rod and the capacitor with a sulfuric anhydride magnesium dry pipe, it is 0.90g (4.03 millimol) of 9-acridine carboxylic acid hydrates.

DEN 0.72g [of 438 epoxy novolak resin] (4.03 millimol) and cyclohexanone 9.19g and benzyl triethyl ammoniumchloride 33.9mg (0.15 millimol) were supplied. Since it did not become a solution in whenever [first reaction mixing temperature / of 95 degrees C], cyclohexanone 9.2g was added. Subsequently, the reaction mixture was stirred at 135-degree-137 degree C for 20 hours, and color-graft-ized oligomer was formed. The solid content level of the last solution was 8.25 % of the weight.

It added in the above-mentioned cyclohexanone reaction solution (6.0g), and, subsequently about 2.0g 1-methoxy-2-propanol was stirred. The coating was filtered through 0.2-micrometer terminal point filter media, and the spin coat was carried out for 60 minutes by 5000rpm on the quartz slide, and, subsequently the hot platen was made to contact enough over 60 seconds at 175 degrees C. The film absorbance was 1.238 in 1000A.

b. ARC pharmaceutical preparation 10.0g (8.25% is the solid content) of oligomer solutions, CYMEL which combined the above-mentioned color for ARC Medicine was manufactured by mixing 0.464g [of methylation melamine-formaldehyde resin of 303LF], 23mg [of p-toluenesulfonic acid monohydrates], and cyclohexanone 5.88g, and 1-methoxy-2-propanol 5.49g, and it was made the solution.

c. ARC engine performance Spin coat *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. of the above ARC was carried out for 60 seconds by 5000rpm on silicon and a quartz substrate, and hot-platen hardening was carried out over 60 seconds at 175 degrees C. The film absorbance in 248nm was 1.12 in 1000A of thickness. In the ethyl-acetate stripping carried out on ARC of 841A thickness, it became the thickness of a 0.7% decrease, and the film absorbance of the increase of 1.3%. Both numeric values were what can be received enough.

Example 8 Addition of 9-naphthoic acid to the epoxy novolak for forming epoxy novolak resin, manufacture of the deep ultraviolet ARC guided from 2-naphthoic acid, and engine-performance a. color graft-ized oligomer A magnetic stirring rod, In the 250ml 3 head flask equipped with nitrogen installation tubing, the thermometer, and the capacitor with a nitrogen exhaust pipe DEN It is benzyl triethyl ammoniumchloride 0.31g (1.36 millimol) to 5.02g (28.1 millimol) of 438 epoxy novolak resin, 4.84g (28.1 millimol) of 9-naphthoic acids, cyclohexanone 55.8g, and the last.

It added. The oligomer solution which stirred the reaction at 92-degree-100 degree C under nitrogen for 49 hours, and was combined with the color was obtained. The total-solids level of the last solution was 15.4 % of the weight.

b. ARC pharmaceutical preparation Thermosetting ARC pharmaceutical preparation is the 12.3g (solid content: 15.4%) of the above-mentioned oligomer solutions, and CYMEL. It pharmaceutical-preparation-ized by mixing 1.06g [of methylation melamine-formaldehyde resin of 303LF], 55mg [of p-toluenesulfonic acid monohydrates], and 1-methoxy-2-propanol 36.60g.

c. ARC engine performance Spin coat *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. of the above ARC was carried out for 60 seconds by 4000rpm on silicon and a quartz substrate, and hot-platen hardening was carried out over 60 seconds at 175 degrees C. The spreading engine performance was excellent. The film absorbance in 248nm was 0.88 in 1000A of thickness. As for ethyl-acetate stripping, a lifting, another side, and a film absorbance increased 0.35% of decrease of thickness by 1.61%.

Example 9 Addition of the 8-hydroxyquinoline to the epoxy novolak for forming epoxy novolak resin, manufacture of the deep ultraviolet ARC guided from the 8-hydroxy quinaldine, and engine-performance a. color graft-ized oligomer It is DEN about deep ultraviolet activity oligomer like the manufacture indicated by the example 1. Tetramethylammonium hydroxide was used as a catalyst among 1-methoxy-2-propanol, and 438 epoxy novolak resin was manufactured by making it react with the 8-hydroxyquinoline of stoichiometric quantities. The theoretical solid content of the oligomer which the color in a solution combined was 29.2 % of the weight.

b. ARC pharmaceutical preparation Thermosetting ARC pharmaceutical preparation The above-mentioned color graft-ized oligomer, CYMEL It was manufactured from the methylation melamine-formaldehyde resin of 303LF, 55mg of p-toluenesulfonic acid monohydrates, and 1-methoxy-2-propanol, and they were mixed

by the following ratio. : ** A part Weight % and the color graft-ized oligomer solution in an ARC solution 14.88 and CYMEL 303LF 1.65 and p-toluenesulfonic acid monohydrate 0.11 and 1-methoxy-2-propanol 89.68c. ARC engine performance The spin coat of the above ARC was carried out for 60 seconds by 4000rpm on silicon and a quartz substrate, and, subsequently hot-platen hardening was carried out over 60 seconds at 205 degrees C. The spreading engine performance was excellent. The film absorbance in 248nm was 0.87 in 1000A of thickness. Ethyl-acetate stripping did not cause reduction of thickness or a film absorbance. JSR The middle class trial carried out by the photoresist of IX500 does not almost have mutual mixing with a resist, or showed 3.4% of ARC increased thickness which is not.

[Translation done.]